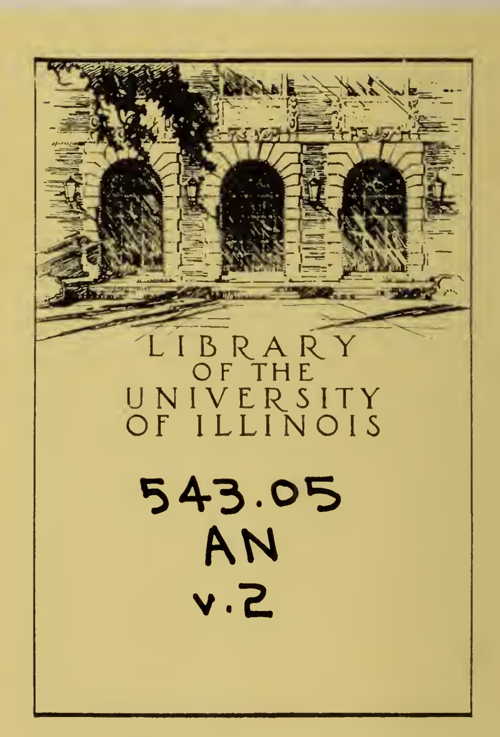

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS
543.05
AN
v.2
CHEMISTRY

ANNALES

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE ÉDOUARD DURUY, 22 RUE DUSSOUBS

ANNALES

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie
et à la Biologie

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 1er et le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS :

BAYRAC.	F. JEAN.	DE ROCHEFONTAINE.
M. BOYMOND.	LASNE.	SCHIRMER.
H. CORMIMBŒUF.	MAGNIER DE LA SOURCE.	SCHLUMBERGER.
Ed. DELLE.	MERCIER.	SOREL.
A. DOMERGUE.	MONTPELLIER.	TRILLAT.
Ch. FRANCHE.	PEYTOUREAU.	P. TRUCHOT.
Ed. GOUTAL.	PORTES.	VICARIO.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Ex-Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

DEUXIÈME ANNÉE — TOME DEUXIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1897

ERRATA ET RECTIFICATIONS

1° Dans l'article intitulé : *Analyse électrolytique du cuivre industriel*, dans le paragraphe ayant pour titre : *Dosage du nickel et du cobalt* (page 46), au lieu de : « *Le fer est peroxydé par* AzO^3H *à l'ébullition, et la solution est évaporée à sec au bain-marie* », lire : « *Le fer est peroxydé par* AzO^3H, *et la solution est ensuite évaporée au bain de sable, jusqu'à l'apparition de fumées blanches de* SO^4H^2. » (Cette précaution est indispensable, si l'on veut se débarrasser des dernières traces d'AzO^3H, qui entravent l'électrolyse du nickel et du cobalt).

2° Dans le même article, dans le paragraphe ayant pour titre : *Dosage du plomb* (page 47), au lieu de : « *Une nouvelle prise de 10 gr. de cuivre est attaquée par* AzO^3H *étendu* », lire : « *Une nouvelle prise de 10 gr. de cuivre est attaquée par 50 cc. d'*AzO^3H *à 36° Baumé ; ces 50 cc. sont étendus d'eau pour éviter une attaque trop vive* ». (Cette proportion a une grande importance ; en s'écartant de cette dilution, il ne se dépose qu'une partie du plomb, ou bien le dépôt de PbO^2 est loin d'avoir la cohésion qu'on obtient avec la proportion indiquée.)

3° Dans l'article intitulé : *Modification à la méthode de Gay-Lussac pour le dosage de l'argent* (page 430), M. Knorr, l'auteur de cet article, dit qu'il termine le dosage par la méthode de Volhard. M. Charpentier nous écrit pour nous faire remarquer que la méthode de dosage volumétrique de l'argent au moyen des sulfocyanures alcalins a été publiée par lui en 1871, c'est-à-dire plus de trois ans avant la publication faite par Volhard. Nous nous empressons de faire droit à cette légitime revendication de priorité.

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1897.

A NOS LECTEURS

Nous remercions sincèrement ceux de nos collègues qui, en souscrivant un abonnement pour l'année 1896, ont bien voulu nous témoigner une confiance dont nous leur sommes très reconnaissants. Lorsque nous avons fondé les Annales de chimie analytique, *notre intention était de créer un journal qui serait exclusivement consacré à la chimie analytique et qui ferait connaître à tous ses lecteurs tous les travaux de chimie analytique publiés en France et à l'étranger. Le nombre des articles originaux auxquels nous avons donné l'hospitalité dans les* 24 *numéros de la première année de notre jeune Recueil s'élève à* 50*; nous avons, en outre, analysé* 99 *articles empruntés aux publications françaises et* 194 *travaux publiés dans les journaux allemands, anglais, américains, italiens, russes, etc. Nous avons donc conscience d'avoir rempli de notre mieux le programme que nous nous étions tracé, et les nombreux encouragements que nous avons reçus de toutes parts nous prouvent que nos efforts ont été justement appréciés.*

Le succès des Annales de chimie analytique, *à l'étranger aussi bien qu'en France, a dépassé nos espérances; ce succès, nous le devons en partie à ceux de nos collègues qui nous ont adressé la primeur de leurs recherches, en partie à ceux qui ont bien voulu se faire les vulgarisateurs de notre Recueil; nous remercions les uns et les autres, et nous les prions de nous continuer leur précieux concours. De notre côté, nous sommes fermement résolus à apporter aux* Annales *toute nouvelle amélioration, tout nouveau perfectionnement devant avoir pour effet d'en faire un journal destiné à devenir, pour ainsi dire, le* vade-mecum *du chimiste analyste.*

Ainsi que nous l'avons dit dans le premier numéro de notre journal, nous serons toujours heureux d'en ouvrir les colonnes à tous les chimistes qui voudront bien nous adresser soit un travail original, soit quelques observations sur les méthodes d'analyse qu'ils auront expérimentées.

X. Rocques,
Secrétaire de la rédaction.

C. Crinon,
Directeur.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des matières grasses neutres dans les acides gras industriels (1);

Par MM. Ferdinand et Jules JEAN.

La saponification des corps gras industriels, dans l'industrie stéarique, est rarement complète, quel que soit le procédé employé pour la réaliser.

La présence de graisse neutre dans les acides gras industriels est due en partie à la grande difficulté d'adapter aux autoclaves de saponification les agitateurs nécessaires pour obtenir le mélange intime de la matière grasse avec les corps réagissant (oxyde de zinc, chaux ou magnésie), à la durée de l'opération et à la pression de la vapeur d'eau dans les autoclaves.

Lorsque, par suite d'une saponification incomplète, la proportion de graisse neutre contenue dans les acides gras est un peu élevée, la cristallisation des acides gras et la séparation des acides concrets des acides liquides s'effectuent mal.

Le dosage de la graisse neutre, dans les acides gras de saponification, présente donc un grand intérêt pour le contrôle du travail des autoclaves.

Le procédé employé en stéarinerie, pour reconnaître la présence de la graisse *neutre* dans les acides gras, est basé sur la détermination du *Titre* ou point de solidification des acides gras provenant des autoclaves et des mêmes acides gras ayant subi une seconde saponification par la soude et l'alcool, selon le procédé adopté dans le commerce des suifs pour établir le titre. Une différence entre les titres indique évidemment la présence de graisse neutre dans les acides gras, et il serait facile, en faisant des mélanges, en proportions connues, d'acides gras et de graisse neutre, et en ayant un tableau des titres correspondants, de calculer la proportion de graisse neutre d'après la différence des titres. Mais comme 1 à 2 pour 100 de graisse neutre n'abaissent le titre que d'un dixième de degré, le procédé manque de sensibilité.

Nous pensons que le procédé suivant doit être préféré :

5 gr. des acides gras sont dissous dans l'alcool à 95°, et, à l'aide d'une solution normale de potasse alcoolique, on en opère la neutralisation, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur. On obtient ainsi le chiffre d'acidité qu'on calcule en KOH.

On ajoute alors 10 cc. de la même solution de potasse titrée, et on saponifie au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure.

(1) Communication faite au Congrès international de Chimie tenu à Paris en 1896.

Puis, avec l'acide oxalique normal, on titre l'excès d'alcali libre. Si les acides gras ne renferment pas de graisse neutre, le titre des 10 cc. d'alcali ajoutés ne change pas ; dans le cas contraire, on calcule la quantité de KOH neutralisée par la saponification de la graisse neutre, d'où l'on déduit la quantité d'oléine, sachant que 190 milligr. de KOH correspondent à 1 gr. d'oléine ou que 196 milligr. de KOH correspondent à 1 gr. de suif.

Ce procédé n'est pas exempt de critiques, parce que, dans l'industrie, on emploie fréquemment des mélanges de divers corps gras, dont on ne connaît pas le poids moléculaire, et que, d'autre part, la matière neutre est calculée en oléine, alors qu'une certaine quantité de glycérides concrets a pu échapper à la saponification.

Nous préférons avoir recours au procédé suivant, facile à exécuter dans un laboratoire industriel :

Les acides gras à analyser sont fondus, lavés à l'eau distillée chaude, dans une boule à séparation, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, puis desséchés à 100 degrés jusqu'à poids constant. On pèse 5 gr. des acides gras ainsi traités, et, après les avoir dissous dans l'alcool à 95°, on les titre comme précédemment avec une solution 1/2 normale de potasse, en présence de la phénolphtaléine.

D'autre part, on saponifie par la soude et l'alcool 20 à 25 gr. des acides gras à titrer ; on décompose le savon par un acide : on lave les acides gras dans la boule à séparation ; on les sèche à 100 degrés, et on pèse 5 gr., que l'on titre comme il a été indiqué.

Cette seconde opération fait connaître le nombre de cc. d'alcali correspondant à 5 gr. d'acides gras mixtes, et il devient facile de calculer, d'après le premier titrage, la proportion d'acides gras mixtes correspondant à la matière neutre ayant résisté à la saponification dans l'autoclave.

Ce procédé convient également pour l'analyse des acides gras provenant de la déglycérination à l'autoclave, suivie de la saponification sulfurique.

Il est rendu un peu plus difficile par la présence de matières goudronneuses et d'acides gras solubles dans l'eau bouillante.

Dans un acide gras brut, provenant de la saponification sulfurique par un procédé spécial de pulvérisation, nous avons trouvé jusqu'à 8 pour 100 d'acides gras solubles dans l'eau bouillante, et, dans les eaux de lavage, 0 gr. 35 d'acide sulfurique, combiné à l'état d'acides sulfogras.

Lorsque les acides gras sont mouillés de matières goudronneuses, on peut employer le procédé suivant : on sèche à 100 degrés les acides gras ; on en pèse alors 10 gr., qu'on lave à l'eau

distillée bouillante dans une boule à séparation, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction acide.

Les eaux de lavage sont agitées avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole, qui s'empare des acides gras solubles dans l'eau. Le résidu laissé par l'évaporation du dissolvant en fait connaître la proportion.

Les acides gras lavés sont ensuite dissous dans l'alcool, puis neutralisés exactement avec une solution de soude ; on évapore à siccité, en mélangeant le savon ainsi obtenu avec de la silice et de l'amiante courte, et on épuise le mélange au Soxhlet avec l'éther anhydre, puis avec l'éther de pétrole. On évapore les dissolvants, et on obtient le poids de la matière goudronneuse et de la graisse neutre.

Ce résidu est saponifié par la soude, et la solution aqueuse du savon sodique est agitée avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole, qui dissout les matières goudronneuses. On évapore l'éther, et l'on pèse les goudrons, que l'on défalque du poids du mélange de goudron et de graisse neutre, pour avoir le poids de cette dernière.

Détermination des acides métaphosphorique et pyrophosphorique dans les superphosphates desséchés;

Par MM. PIRON et NAY de MÉZENCE (1).

On constate, chez les fabricants d'engrais, une certaine hésitation à dessécher le superphosphate ; cela tient à différentes raisons que nous exposerons sommairement.

L'acide phosphorique se présente sous trois formes chimiques : ortho, pyro et méta.

La forme ortho est la seule marchande ; elle est obtenue dans la fabrication des superphosphates, en faisant agir l'acide sulfurique sur les phosphates ; l'objectif d'une bonne fabrication est de mettre tout l'acide ortho en liberté ou en combinaison avec un ou deux équivalents de chaux, c'est-à-dire de le transformer en acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate d'ammoniaque.

Mais, pendant le séchage, par suite de la chaleur, de circonstances ignorées du fabricant ou de la nature du phosphate employé, l'acide orthophosphorique se transforme en acide méta ou pyrophosphorique, formes d'acides perdues pour le fabricant, parce qu'elles ne sont pas décelées par la méthode d'analyse, dite officielle, au citrate d'ammoniaque.

(1) Communication faite au Congrès international de chimie appliquée tenu à Paris en 1896.

La liqueur magnésienne ne produit pas, en effet, de précipité dans les solutions froides et diluées de pyrophosphates alcalins ; à chaud, il est vrai, ou dans les solutions concentrées, on obtient un précipité de pyrophosphate de magnésie. A froid, la liqueur molybdique ne produit pas de précipité ; sous l'influence de la chaleur, il se produit peu à peu du phosphomolybdate d'ammoniaque, ce qui tient à ce que, dans ces conditions, l'acide pyrophosphorique se transforme lentement en acide orthophosphorique.

La même transformation s'effectue rapidement à chaud en présence de l'acide nitrique ou d'un alcali.

Nous basant sur ces propriétés, nous avons pensé qu'en apportant une légère modification à la méthode d'analyse dite officielle, il était possible d'instituer une méthode simple, permettant de doser les acides pyro et métaphosphorique.

Voici le mode opératoire que nous proposons :

On prend 2 gr. 5 de superphosphate, qu'on broie au mortier, et qu'on fait digérer dans un ballon de 250 cc. avec 75 cc. de citrate d'ammoniaque pendant douze heures ; on jauge à 250 cc. et on filtre ; on prélève 100 cc. du liquide filtré, qu'on met dans un verre de Bohême ; on sature par l'acide azotique ; puis on ajoute un excès de cet acide, pour rendre la liqueur franchement acide. On chauffe au voisinage de l'ébullition pendant une heure ; on laisse refroidir, et on précipite comme à l'ordinaire.

Comme, d'un autre côté, on précipite, suivant la méthode officielle, l'acide phosphorique dans 100 cc. du liquide primitif, la différence entre les deux dosages donne le pourcentage d'acide métaphosphorique.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, nous avons mélangé 95 parties de superphosphate avec 5 parties de pyrophosphate de chaux contenant 2 gr. 79 d'acide phosphorique.

Le superphosphate dosait :

Acide phosphorique		total	12.60
—	—	soluble citrate. .	12.28
—	—	soluble eau. . .	11.76

L'analyse, faite sur le mélange à la façon ordinaire, nous a donné :

Acide phosphorique		total	14.71
—	—	soluble citrate. .	13.30 (1)
—	—	soluble eau. . .	12.60

(1) Le chiffre trouvé est plus fort qu'on ne devrait le trouver ; cela tient à une solubilisation partielle du pyrophosphate dans le citrate, due à l'agitation mécanique des ballons.

Si le pyrophosphate avait été précipité par le chlorure de magnésium, nous aurions dû trouver :

Acide phosphorique total,	95 parties de super.	11.97	14.76
	5 — de pyro..	2.79	
— — sol. citrate,	95 — de super.	11.66	14.45
	5 — de pyro..	2.79	
— — sol. eau,	95 — de super.	11.17	13.96
	5 — de pyro..	2.79	

En traitant par l'acide azotique, ainsi que nous l'avons indiqué, nous avons trouvé :

		CALCULÉ
Acide phosphorique total...	14.71 —	14.76
— — sol. citrate.	14.39 —	14.45
— — sol. eau..	13.86 —	13.96

On peut donc considérer comme complète la transformation du pyrophosphate en orthophosphate.

Il nous a paru intéressant de chercher une méthode pour doser les pyrophosphates des superphosphates desséchés, parce que ceux-ci en contiennent souvent des quantités considérables, et qu'il peut y avoir des contestations pour les analyses entre un laboratoire belge et un laboratoire français, à cause de la diversité des méthodes employées ; en effet, le premier compte le pyrophosphate comme ayant une valeur fertilisante, tandis que le second ne l'admet pas.

Les quantités de pyrophosphate et de métaphosphate, produites dans le séchage, peuvent être très fortes, ainsi que le montrent les analyses suivantes, faites sur cinq échantillons différents :

	1	2	3	4	5
Acide phosphorique total.	18.22	17.78	»	»	»
— — sol. eau...	5.60	4.22	»	»	»
— — sol. eau et citrate...	8.12	5.17	14.39	16.43	6.05
— — sol. eau et citrate, après traitement à l'acide azotique...	13.62	11.96	14.71	17.14	8.76
D'où différence de dosage.	5.50	6.79	0.32	0.71	2.71

L'acide phosphorique trouvé en plus dans les analyses 1 et 2 est bien à l'état méta, ainsi que l'indiquent les analyses complètes des deux produits :

	1	2
Sulfate de chaux........	62.66	65.16
Phosphate monocalcique....	9.20	5.53
— bicalcique....	4.81	1.80
— tricalcique.....	4.65	5.36
Acide métaphosphorique...	6.16	8.29
— phosphorique libre...	»	1.17
Phosphate de fer et d'alumine.	5.00	5.80
Insoluble...........	4.17	2.86
Humidité et indéterminé...	3.35	4.03
	100.00	100.00

En résumé, tout en étant soluble dans le citrate d'ammoniaque, l'acide métaphosphorique, qui n'est pas précipité par le chlorure de magnésium, n'est pas vendu, et, de ce chef, les superphosphatiers subissent une perte assez sensible.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

La neutralité des sels et les indicateurs colorés. — M. LESCOEUR (*Comptes rendus* du 16 novembre 1896, p. 811). — Les anciens chimistes définissaient les bases par leur propriété de verdir le sirop de violettes, de rougir le papier de curcuma et de bleuir le tournesol rouge, et les acides par la propriété de rougir le tournesol bleu. Mélangeant les acides et les bases, de manière à neutraliser leur action sur les indicateurs colorés, ils obtenaient le *sel moyen* ou *neutre*, *qui ne rougit pas le tournesol bleu et qui ne bleuit pas le tournesol rouge*, et cette définition s'est continuée jusqu'aujourd'hui.

Cette manière de définir la neutralité des sels a soulevé des objections ; le sulfate de zinc, par exemple, qui rougit le tournesol, ne serait donc pas neutre suivant la définition, et pourtant, les analogies ne permettent guère de le séparer des sels vraiment neutres, du sulfate de soude, par exemple. Berzélius a donc proposé, en conservant, pour les sels de potasse et de soude, les signes de neutralité fournis par les indicateurs colorés, de ne tenir aucun compte de ce caractère pour les sels métalliques et de se régler, pour la nomenclature, sur l'analogie avec les sels de soude correspondants. Ainsi, les sulfates neutres seront ceux qui, comme les sulfates neutres de soude, contiennent trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

D'après M. Lescœur, ces divergences d'opinion résultent d'un malentendu sur l'interprétation des signes fournis par le tournesol.

Le tournesol contient une matière colorante *rouge*, qui ne bleuit qu'en présence d'un alcali *libre;* dans l'eau pure et en présence des acides, cet indicateur est donc rouge ; en présence d'une base insoluble, il restera rouge (comme dans le cas de l'alumine) ou bien il donnera des composés violacés, insolubles ou peu solubles, plus ou moins décomposables par l'eau, et la solution se décolorera plus ou moins complètement, tout en demeurant ordinairement rose.

Si, dans une solution renfermant une base insoluble et un acide minéral en excès, on verse un alcali, en présence du tour-

nesol, de façon à rendre le milieu alcalin, le tournesol vire au bleu, et le virage est quelquefois assez net pour fournir un moyen de dosage, comme c'est le cas pour les sels d'alumine ; ce virage a lieu, non pas au moment où l'acide est saturé et où la précipitation de l'oxyde commence, mais au moment où cette précipitation est achevée et où le milieu contient un excès d'alcali. Pour la plupart des métaux, le virage manque de netteté.

Il est rationnel de regarder comme neutre l'état du milieu pendant la période de précipitation, car alors il n'y a ni acide, ni alcali libre. Le cas de l'alun et des sels analogues semble montrer que la coloration rouge du tournesol n'indique pas nécessairement l'acidité du milieu ; elle peut également persister en même temps que la neutralité.

Cette interprétation est confirmée par l'étude des autres indicateurs. La phtaléine du phénol, qui est incolore et qui donne des composés rouges avec les alcalis, ne se combine pas aux oxydes métalliques insolubles. Si l'on verse un alcali dans un milieu contenant une base insoluble et un acide en excès, avec la phénolphtaléine comme indicateur, le mélange restera incolore jusqu'à neutralisation complète de l'acide et précipitation de la totalité de l'oxyde, et le virage au rouge n'aura lieu que lorsqu'il y aura un excès d'alcali. En un mot, la phénolphtaléine indique, *non le passage de l'acidité à l'alcalinité*, *mais le passage de la neutralité à l'alcalinité ;* ses indications sont comparables à celles du tournesol, mais elles sont plus nettes.

L'hélianthine, ou orangé Poirrier n° 3, est une matière colorante sensiblement incolore en milieu alcalin ou neutre, mais devenant rouge en présence des acides libres. Si, dans une solution d'un oxyde métallique avec un acide en excès, on verse un alcali, en présence de cet indicateur, le milieu, qui est rose au début, ne vire au jaune que lorsque la totalité de l'acide est saturée ; ce n'est qu'ensuite que commence la précipitation. L'hélianthine indique donc le *passage de l'acidité à la neutralité ;* les données qu'elle fournit sont absolument opposées à celles du tournesol et de la phénolphtaléine.

En combinant les données de ces deux ordres de matières colorantes, la notion de neutralité prend un caractère de grande netteté. *La coloration rouge de la phénolphtaléine* et *la coloration bleue du tournesol* indiquant *la présence d'un alcali libre*, et *la coloration rose de l'hélianthine* indiquant *la présence d'un acide libre*, on réservera le terme de *neutre* pour l'état de tout milieu dans lequel *l'hélianthine et la phénolphtaléine resteraient incolores*, et dans lequel *le tournesol serait rouge.*

On reconnaît ainsi que les sels tels que l'alun, le sulfate de

zinc, etc., qui sont acides au tournesol, sont en réalité neutres aux réactifs colorés, et que, dans la question de la neutralité des sels, il y a concordance entre la théorie et les données des indicateurs colorés. C. C.

Dosage de l'acide pyrophosphorique. — MM. BERTHELOT et ANDRÉ (*Comptes Rendus* du 16 novembre 1896, p. 773). — On sait que l'acide phosphorique se trouve sous trois états : l'acide méta-, monobasique, l'acide pyro-, bibasique, et l'acide ortho-, ou acide normal, tribasique. MM. Berthelot et Louguinine ont montré, par leurs recherches thermochimiques, que les trois basicités de l'acide ortho offrent des caractères distincts ; l'une d'elles, étant celle d'un acide fort, comparable à HCl ; la seconde, celle d'un acide faible, déplaçable par les acides forts, et comparable à l'acide acétique ; la troisième, enfin, comparable à celle des phénols et des alcools.

En étudiant les transformations de l'acide pyrophosporique, les auteurs ont été amenés à doser celui-ci ; ils ont, dans ce but, apporté des perfectionnements essentiels à la méthode analytique indiquée dans la Pharmacopée américaine. Ils précipitent l'acide pyrophosphorique par un mélange de chlorure de magnésium, de chlorhydrate et d'acétate d'ammoniaque, en présence d'un excès notable d'acide acétique et en faisant digérer pendant trois ou quatre heures dans un bain-marie bouillant. Dans ces conditions, le pyrophosphate de magnésie se précipite, tandis que le phosphate normal reste dissous. Le précipité renferme tout l'acide pyrophosphorique, mais sa teneur en magnésie n'est pas absolument fixe ; les auteurs ont reconnu que le rapport atomique $\frac{Ph}{Mg}$ y variait de $\frac{1}{1}$ à $\frac{1}{0.82}$.

Aussi, ne peut-on peser directement le précipité, et est-il nécessaire de lui faire subir une transformation pour transformer l'acide pyro- en acide ortho-.

Dans ce but, on redissout le pyrophosphate magnésien dans AzO^3H étendu, et on fait bouillir doucement la liqueur pendant une heure, de manière à ramener tout le phosphore à l'état d'acide ortho, que l'on précipite ensuite à la manière ordinaire.

Analyse d'un mélange d'acides pyro et ortho-phosphorique. — On précipite d'abord l'acide pyrophosphorique à l'état de pyrophosphate magnésien, comme il a été dit ci-dessus. On redissout ce précipité dans AzO^3H ; on fait bouillir, puis on sursature par l'ammoniaque et on reprécipite cette fois sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on calcine et qu'on pèse.

La liqueur filtrée, après la première précipitation, renferme

l'acide orthophosphorique. On la concentre au bain-marie, puis on précipite l'acide à la manière ordinaire.

En vérifiant cette méthode sur des mélanges synthétiques des deux acides pyro et orthophosphorique, les auteurs ont trouvé des résultats concordants.

La méthode ci-dessus n'est pas applicable quand il existe dans le mélange de l'acide métaphosphorique, parce que certains dérivés de cet acide fournissent des sels magnésiens insolubles dans l'acide acétique. X. R.

Séparation du tungstène et du titane. — M. DEFACQZ (*Comptes Rendus* du 16 novembre 1896, p. 823). — La méthode proposée par l'auteur est basée sur les réactions suivantes : lorsque, dans un mélange maintenu en fusion et formé de 8 parties d'azotate de potasse et de 2 parties de carbonate de potasse, on ajoute de l'acide tungstique, calciné ou non, il s'y dissout entièrement au bout de huit à dix minutes ; la masse refroidie, reprise par l'eau, donne une solution claire, dans laquelle se trouve l'acide tungstique sous forme de tungstate de potasse, tandis que, lorsque l'acide titanique est traité dans les mêmes conditions, il ne passe pas trace d'acide titanique dans la solution.

Si, au lieu des oxydes, on traite les métaux dans les mêmes conditions, on constate que le tungstène se dissout rapidement, et que la masse, reprise par l'eau, donne une solution limpide contenant le tungstène, tandis que le titane, qui se transforme également en oxyde, n'entre pas en solution dans l'eau.

Mode opératoire. — La prise d'essai, formée du mélange des deux acides ou de l'alliage, est traitée au creuset de platine par sept à huit fois son poids d'un mélange de 8 parties d'azotate de potasse et de 2 parties de carbonate de potasse. On chauffe au rouge sombre de vingt à trente minutes ; on obtient une masse blanche, qu'on reprend par l'eau après refroidissement. On filtre, en lavant d'abord par décantation ; on continue les lavages avec une solution d'azotate d'ammoniaque ; sans cette précaution, le liquide passerait trouble. On dose le tungstène dans la liqueur, en le précipitant sous forme de tungstate mercureux. Le résidu resté sur le filtre est séché et calciné. On le traite ensuite par le bisulfate de potasse, et on y dose le titane suivant la méthode ordinaire. X. R.

Méthode chimique d'appréciation de la valeur boulangère des farines de blé. — M. E. FLEURENT (*Comptes Rendus*, 9 novembre 1896, p. 755). — Après avoir établi la com-

position immédiate du gluten des céréales (1), l'auteur, examinant les glutens de diverses farines de blés tendres et de blés durs, a observé que ces glutens présentent entre eux des caractères physiques très différents, et il les divise en trois catégories distinctes : 1° glutens élastiques, dont l'excès d'eau s'élimine facilement par compression dans les mains et qui s'affaissent très peu pendant la dessiccation à l'étuve ; 2° glutens plus secs et plus cassants, d'une dessiccation facile entre les mains, puis à l'étuve ; 3° glutens tendres, s'allongeant facilement, peu élastiques, s'attachant aux doigts et prenant, à la dessiccation à l'étuve, la forme des vases qui les contiennent. Ces différentes propriétés paraissent être dues à la variation de la composition centésimale des glutens examinés en glutenine et gliadine. Se basant sur ce fait, l'auteur croit possible l'appréciation de la valeur boulangère des produits de la mouture par une méthode chimique.

La conglutine ne formant qu'une proportion très faible du gluten, il y a lieu de ne doser que la gliadine et la glutenine de la façon suivante : dans un flacon à large ouverture, introduire 80 cc. d'alcool à 70°, contenant en dissolution une quantité de potasse exactement titrée et de 3 gr. par litre environ; ajouter quelques perles de verre, puis, par petits fragments, le gluten provenant de 33 gr. 33 de farine, malaxée sous un filet d'eau. Agiter fréquemment, et lorsque la dissolution est complète, faire passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique. Verser alors le liquide dans une fiole jaugée de 110 cc., et compléter le volume avec l'eau de lavage. Agiter vivement, et prélever 20 cc. de liqueur, qui, placés dans un vase taré, sont portés à l'étuve. D'autre part, filtrer une partie de la solution, pour séparer la glutenine insoluble, et en évaporer à sec 20 cc. dans un vase taré. Après dessiccation, peser et retrancher, du poids de l'extrait, la quantité de carbonate de potasse contenue dans les 20 cc. de l'alcool employé. On obtient ainsi le gluten total, la gliadine et, par différence, la glutenine.

Lorsque la farine contient plus de 9 à 10 pour 100 de gluten, il est préférable d'opérer la désagrégation avec 150 cc. d'alcool potassique et de compléter ensuite le volume à 200 cc.

Les trois analyses suivantes montrent dans quelles limites peut varier la composition du gluten des farines de blés tendres :

	Gluten total pour 100 de farine.	Glutenine pour 100 de gluten.	Gliadine et conglutine pour 100 de gluten.
1	9 87	24.90	75.10
2	12.09	33.20	66.80
3	7.44	17.80	82.20

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1896, page 350.

Des échantillons de farine, dont la composition du gluten était connue, ont été soumis à la panification ; les conclusions suivantes ont été tirées de ces essais :

1° Les farines dont la composition du gluten se rapproche de la suivante : glutenine, 25 ; gliadine, 75 ; donneront un pain bien développé et d'une digestion facile ;

2° Lorsque la composition du gluten atteint 20 pour 100 de glutenine et 80 de gliadine, le pain se développe bien à la fermentation, mais s'aplatit et redevient compact à la cuisson.

3° Pour une composition de gluten égale à : glutenine, 34 : gliadine, 66, la pâte obtenue ne se développe pas ; le pain reste compact, indigeste, et la farine ne se travaille que très difficilement ;

4° Le pain fait avec une farine dont la composition immédiate du gluten s'écarte de 2 pour 100 en dessus ou en dessous dans la composition indiquée au 1°, présente déjà des différences qu'un expert peut facilement apprécier.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Le lucium, nouvel élément extrait des sables monazités. — M. BARRIÈRE (*Extrait d'une note de brevet relatif aux substances employées dans l'incandescence par le gaz*) (*Chemical News*, 30 octobre 1896, p. 212). — D'après l'auteur, ce nouvel élément se trouve dans les sables monazités dans une proportion qui varie entre 1.5 et 6 pour 100. Un échantillon du minerai précédent a donné à l'analyse :

Silice.	69.7	p. 100
Acide phosphorique..	6.0	—
Oxyde de fer	1.92	—
Alumine..	15.00	—
Cérium, lanthane, didyme . . .	2.13	—
Chaux, magnésie	2.00	—
Lucium.	1.80	—
Humidité.	2.05	—

La séparation du lucium s'opère de la façon suivante : le minerai, très finement pulvérisé, est mélangé avec deux fois son poids de carbonate de soude ; le mélange est lentement amené à fusion, et celle-ci, maintenue pendant trois heures environ. Après refroidissement, la masse fondue est pulvérisée et traitée par l'eau froide, qui élimine le phosphate et le silicate de soude. Le

résidu insoluble est dissous dans SO^4H^2, et l'excès de ce dernier chassé par une calcination très lente ; les sulfates obtenus sont dissous dans l'eau froide, et leur solution précipitée par l'ammoniaque. Le précipité obtenu est lavé et redissous dans HCl, ajouté en très léger excès.

Cette solution chlorhydrique est additionnée d'acide oxalique, qui précipite les oxydes des terres rares. Après lavage, les oxalates insolubles sont convertis en sulfates, que l'on calcine jusqu'à ce que la plus grande partie des acides soient éliminés. On pulvérise le produit calciné, et on projette la poudre obtenue, par petites portions, dans une certaine quantité d'eau froide.

La solution ainsi obtenue est précipitée par l'ammoniaque ; on élimine ainsi la chaux et la magnésie ; le précipité obtenu après lavage complet est redissous dans SO^4H^2, et la solution obtenue est additionnée de sulfate de soude à saturation et abandonnée à elle-même pendant six heures; au bout de ce temps, les oxydes de cérium, de lanthane, de didyme sont précipités à l'état de sulfates doubles que l'on sépare par filtration; la solution filtrée, additionnée à saturation de sulfate de potasse, abandonne le thorium.

Après filtration, pour séparer ce dernier, la solution restante est additionnée d'une solution concentrée d'hyposulfite de sodium et légèrement chauffée. Le *lucium* se précipite, entraînant avec lui quelques impuretés appartenant au groupe de l'ytterbine. L'hyposulfite de lucium est lavé à l'eau froide, puis redissous dans H Cl.

Si, dans cette solution, il existe encore quelques traces de fer, on les élimine par les procédés ordinaires ; les métaux qui peuvent rester également sont précipités par un courant d'hydrogène sulfuré. La solution d'hyposulfite de lucium, ainsi purifiée, est précipitée par l'ammoniaque, et l'oxyde obtenu, lavé à l'eau distillée, est formé d'oxyde de lucium pur. H. C.

Séparation de la thorine des autres terres rares par l'azoture de potassium. — M. L. M. DERMIS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 947). — Cette méthode est basée sur l'action d'une solution d'azoture de potassium sur une dissolution neutre des oxydes des terres rares.

On emploie une solution d'azoture de potassium KAz^3 obtenue en neutralisant soigneusement une solution diluée d'acide azothydrique ou azoimide Az^3H (1), avec une solution de potasse caustique pure, et ajoutant ensuite une quantité suffisante d'acide azothydrique, pour avoir une réaction légèrement acide. L'auteur conseille le mode opératoire suivant : le mélange des

(1) Découvert par Curtius en 1890. (Note du traducteur.)

terres rares contenues dans les sables monazités est transformé en oxalates par les procédés ordinaires. Ces derniers sont ensuite mis en digestion avec une solution chaude et concentrée d'oxalate d'ammoniaque. Le précipité d'oxalate, ainsi obtenu, est transformé en chlorure, dissous dans l'eau ; puis, la solution est exactement neutralisée par l'ammoniaque diluée. On ajoute enfin un léger excès de solution d'azoture de potassium (contenant 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de KAz^3 par litre). On fait bouillir pendant une minute. Le précipité obtenu est lavé par décantation avec de l'eau chaude, filtré, calciné et pesé à l'état d'oxyde de thorium (ThO^2).

Voici les chiffres obtenus par l'auteur dans quelques expériences synthétiques faites à l'aide de mélanges d'oxyde de thorium pur et d'autres oxydes rares.

	Pris.	Trouvé.
Thorium	0.1300	0.1294
	0.0785	0.0783
	0.0535	0.0526
	0.0550	0.0541

L'auteur suppose que la précipitation du thorium seul par l'azoture de potassium est due à sa faible basicité. P. T.

Dosage du soufre dans les minerais. — M. J. H. STANSBIE (*Chemical News*, 1896, p. 189). — On pèse 0 gr. 5 du minerai très finement pulvérisé, qu'on attaque dans une capsule de porcelaine avec 10 cc. d'AzO^3H concentré. On chauffe à l'ébullition (en ayant soin de tenir la capsule couverte au moyen d'un verre de montre), jusqu'à ce que le soufre soit séparé sous forme de globules. On laisse refroidir ; puis, on ajoute 1 cc. de brome environ ; dans ces conditions, le soufre disparait rapidement. La capsule est chauffée doucement pendant cinq minutes ; puis, le verre de montre enlevé, on évapore à sec. Au résidu sec, on ajoute 5 cc. environ de HCl concentré ; on chauffe jusqu'à solution complète ; après quoi, on verse 100 cc. d'eau chaude dans la capsule, et on fait bouillir pendant deux ou trois minutes. Le résidu, formé de silice, est séparé et lavé sur un filtre, et le filtrat peut être précipité par le chlorure de baryum.

Si une difficulté quelconque empêche l'emploi de cette méthode, une seconde peut être employée, qui a donné de très bons résultats avec plusieurs minerais sulfurés.

Environ 0 gr. 5 du minerai finement pulvérisé sont placés dans un creuset de porcelaine ; on y ajoute 3 gr. de chaux pure ; on mélange très intimement le tout avec une petite baguette de verre ; puis, on porte le creuset dans un moufle à gaz chauffé modérément, et on l'y laisse environ une heure.

Le contenu du creuset est transvasé ensuite dans une capsule; on ajoute un peu d'eau, puis quelques gouttes de brome, pour assurer la complète oxydation du soufre à l'état de sulfate. On chauffe le tout; puis on ajoute HCl, par petites portions, jusqu'à solution complète de la matière. On filtre pour séparer la silice, et le sulfate est précipité par le chlorure de baryum.

Les résultats suivants ont été obtenus avec les deux méthodes, qui fournissent, comme on peut le voir, des résultats comparables :

1° Sulfure de cuivre artificiel.

Par Az O^3 H et le brome	20.94	pour 100 de S.
Par calcination avec la chaux. .	20.97	—

2° Pyrites de cuivre.

Par Az O^3 H et le brome. . . .	27.46	pour 100 de S.
Par calcination avec la chaux. .	27.41	—

H. C.

Action des sulfures alcalins sur le sulfure d'or. — MM. ANTHONY et LUCCHESI (*Gazzetta chim. ital.*, 1896, p. 350). — Les auteurs donnent, comme conclusions de leurs expériences, que le sulfure d'or, en présence des solutions de monosulfures alcalins, se dissout en donnant probablement un sulfo-aurate ($M^3 Au S^3$), très instable, qui se transforme peu à peu en composé aureux ($M^3 Au S^2$), beaucoup plus stable, puisqu'il peut cristalliser et faire la double décomposition avec les sels métalliques.

A. D.

Recherche des sulfures dans les solutions alcalines concentrées. — M. G. HEID (*Pharmaceutical Era*, 1896, p. 425). — Le nitroprussiate de soude est le réactif le plus sensible des sulfures, mais la réaction n'a pas lieu dans une solution trop fortement alcaline. Si l'on veut faire la recherche d'un sulfure dans une solution alcaline concentrée, voici le mode opératoire à employer : on prend 5 cc. de la solution à essayer ; on l'étend d'eau, et on titre avec un acide normal, en employant comme indicateur la phénolphtaléine ou l'orangé Poirrier. D'autre part, on prélève un nouvel échantillon de solution ; on y ajoute environ 1 cc. de solution acide de moins que la quantité exigée pour la neutralisation, et l'on peut alors, sur cette deuxième prise d'essai, faire la réaction du nitroprussiate, qui retrouve toute sa sensibilité.

A. D.

Dosage de l'acide borique. — MM. HONIG et SPITZ (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1896, p. 549). — Les auteurs indiquent deux méthodes nouvelles pour le dosage de l'acide borique. La pre-

mière repose sur ce fait que l'acide borique libre peut être titré exactement par la soude, en employant la phénolphtaléine comme indicateur et en opérant en présence d'un excès de glycérine.

La réaction est la suivante :

$$B^2O^3 + 2\,NaOH = 2\,NaBO^2 + H^2O$$

L'emploi d'un excès de glycérine, de même que celui de soude absolument exempte de carbonate alcalin, est très important pour l'exactitude du dosage. En présence de carbonate, il se forme, en effet, en même temps que $NaBO^2$, $Na^2B^4O^7$.

La seconde méthode repose sur les réactions suivantes, en partie découvertes par les auteurs : si l'on prend un borate insoluble, comme le borate double de soude et de chaux, qu'on le pulvérise, qu'on le mette en suspension dans une solution de bicarbonate de soude et qu'on fasse bouillir pendant une heure, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur, l'acide borique se dissout totalement à l'état de tétraborate de soude $Na^2B^4O^7$. Cette solution, qui contient, en outre, un excès de bicarbonate de soude, peut en être débarrassée au moyen du nitrate d'argent, après addition préalable de nitrate d'ammoniaque. Mais il ne faut pas que la liqueur reste en contact avec le précipité de carbonate d'argent plus de dix à quinze minutes, car il peut se produire alors une redissolution plus ou moins sensible. Enfin, la solution de tétraborate de soude, étant additionnée d'un excès d'un mélange de chlorure et de nitrate d'ammoniaque et portée à l'ébullition, dégage de l'ammoniaque en quantité équivalant à l'alcali fixe combiné à l'acide borique, comme le montre l'équation suivante :

$$Na^2B^4O^7 + 2\,AzH^4Cl + 5\,H^2O = 2\,NaCl + 2\,AzH^3 + 4\,BO^3H^3$$

En conséquence, l'essai d'un borate insoluble doit être fait comme suit : on en pulvérise finement 15 gr., qu'on fait bouillir pendant une heure dans 500 cc. d'eau contenant 10 gr. de bicarbonate de soude, en faisant passer un courant continu d'acide carbonique ; après refroidissement, on complète 500 cc. : à 100 cc. de cette liqueur, on ajoute 4 gr. 30 de nitrate d'ammoniaque, puis du nitrate d'argent en quantité suffisante pour précipiter tout l'acide carbonique, et on complète 300 cc. ; on filtre : 200 cc. du filtrat sont additionnés de 2 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et distillés ; l'ammoniaque recueillie est finalement titrée au moyen d'une liqueur normale de SO^4H^2. Chaque cc. de liqueur acide employée correspond à 0 gr. 070 de B^2O^3. C. F.

Recherche de l'acide borique dans le lait. — M. E. H. FARRINGTON (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 847). — Le lait est souvent additionné d'acide borique, comme agent de

conservation. La *préservaline* n'est qu'une simple dissolution de cet acide.

L'auteur, ayant dissous 0 gr. 5 d'acide borique dans 500 cc. d'eau, a constaté qu'il fallait, pour 20 cc. de cette dissolution, 1 cc. de solution alcaline N/10 pour produire la coloration rose avec la phénolphtaléine. L'eau employée était absolument neutre. Ensuite, ayant dissous la même quantité, 0 gr. 5, dans 500 cc. de lait, il fallut 8 cc. de solution alcaline N/10 pour la neutralisation. Le lait exigeait, pour 20 cc., avant addition de *préservaline*, 4 cc. d'alcali au 1/10 normal.

Donc, l'acidité d'une quantité déterminée de lait s'accroît, pour une même quantité d'acide borique, quatre fois plus que pour la quantité d'eau correspondante, réaction dont l'auteur ne donne aucune explication.

Pour déterminer s'il y a addition d'acide borique, on détermine l'acidité du lait. La quantité d'acide lactique, correspondant à 8 cc. d'alcali N/10, est de 0.36 pour 100. Le lait qui possède une telle proportion d'acidité est ou bien notablement aigre au goût et à l'odorat, ou bien additionné d'un agent conservateur, tel que l'acide borique. P. T.

Dosage de la nitroglycérine. — M. Ch. Rice (*American Druggist*, d'après *Bull. Soc. de pharm. de Bruxelles*, nov. 1896, p. 334). — La solution officinale de nitroglycérine la plus usitée en Amérique est une solution alcoolique au dixième ; mais il arrive parfois que certaines solutions contiennent plus de 10 pour 100 de nitroglycérine ; il est donc important de les titrer, étant donnée l'activité physiologique de ce médicament. Pour effectuer ce dosage, on a recours au procédé suivant, qui repose sur la décomposition de la nitroglycérine par la potasse caustique, décomposition qui se traduit par la formation de nitrates, nitrites, autres sels de potasse et glycérine.

On met dans un flacon d'Erlenmeyer 20 cc. de solution alcoolique N/10 de potasse caustique; on chauffe modérément et on ajoute par portions successives 10 gr. de la solution alcoolique de nitroglycérine au dixième, en ayant soin de rincer avec un peu d'alcool le vase dans lequel a été pesée cette dernière ; on essaye alors le mélange au papier de tournesol rouge ; si le tournesol ne bleuit pas, c'est que toute la nitroglycérine n'a pas été décomposée par la potasse; on ajoute alors de nouveau 10 cc. de liqueur potassique ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ébullition ; puis, on laisse refroidir ; on décante ; on lave les cristaux à l'alcool; on réunit toutes les liqueurs, auxquelles on ajoute quelques gouttes de solution de phénolphtaléine; on dose ensuite l'excès d'alcali au moyen d'une solution acide N/10.

Chaque cc. de solution décinormale de potasse contient 0 gr. 05599 de potasse et correspond à 0 gr. 0755267 de nitroglycérine. S'il a fallu, par exemple, 13 cc. 5 de solution alcaline pour décomposer la nitroglycérine contenue dans les 10 gr. de la solution essayée, il faut conclure que ces 10 gr. contiennent 13.5 × 0 gr. 0755267 = 10 gr. 1961, au lieu de 10 ; donc la solution est trop forte. X. R.

Analyse du maté. — M. B. ALEXANDER KATZ (*Central-Blatt f. Nahr. und Genusmittel Chemie*, 1896, cahier 16). — Le maté, ou thé du Paraguay, quand il est pur, se compose seulement de feuilles de coloration verte, possédant une odeur forte et caractéristique. L'auteur a eu à examiner des échantillons contenant environ 26 pour 100 de tiges sans valeur.

Après séparation mécanique des tiges, l'analyse a donné les résultats suivants :

	A		B	
Matières minérales	7.37	pour 100	7.24	pour 100
Humidité	10.38	—	9.38	—
Azote total.	1.81	—	2.05	—
Théine	1.27	—	1.15	—
Az × 6.25 (théine exceptée) .	9.00	—	10.75	—
Graisses et résines	6.58	—	6.57	—
Tannin	7.60	—	7.74	—
Matières solubles dans l'eau.	36.69	—	31.18	—
Cendres solubles dans l'eau .	33.74	—	36.05	—
— dans HCl. .	70.69	—	71.24	—

A. — Thé examiné, débarrassé des tiges sans valeur.

B. — Thé pur original. C. F.

Séparation des matières protéiques du moût de bière. — M. H. SCHJERNING (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 285). — Ainsi que l'auteur l'a déjà signalé dans deux précédentes communications, il est facile de séparer quantitativement les diverses matières azotées contenues dans le moût de bière, en employant, comme précipitants, le bichlorure d'étain, l'acétate de plomb, l'acétate de fer, le sulfate de magnésie et l'acétate d'urane.

Le précipité à l'étain obtenu à froid contient l'albumine, celui de plomb la nucléine, ainsi que l'albumine; celui obtenu à l'acétate de fer renferme, outre l'albumine et la nucléine, un troisième corps que l'auteur appelle propeptone, et celui à l'acétate d'urane, en outre de ces trois corps, un quatrième qui est une peptone. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de Chimie organique appliquée; par A. Joannis, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Sorbonne (MM. Gauthier-Villars et fils, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, Paris.) — *Prix des deux volumes : 40 francs.* — Le deuxième volume (718 pages) de cet important ouvrage vient de paraître; il comprend les *Hydrates de carbone*, les *Acides monobasiques à fonction simple*, les *Acides polybasiques à fonction simple* et les *Acides à fonctions mixtes*, les *Alcalis organiques*, les *Amides*, les *Nitriles*, les *Carbylamines*, les *Composés azo* et *diazoïques*, les *Composés organo-métalliques*, les *Matières albuminoïdes*, les *Fermentations* et la *Conservation des matières fermentescibles*.

Nous avons parcouru avec le plus grand intérêt cet ouvrage remarquable, qui mérite de figurer dans la bibliothèque de tous les chimistes. En somme, les deux volumes de M. Joannis forment un ensemble complet de tout ce qui a paru en chimie organique durant ces dernières années.

A. S.

Éléments d'analyse chimique médicale, appliquée aux recherches cliniques, par le Dr Sonnié-Moret, pharmacien des hôpitaux. — Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois. *Prix, 6 francs.* — Dans le livre que vient de publier le docteur Sonnié-Moret, la partie qui concerne les urines tient tout naturellement la plus grande place, environ les deux tiers du volume.

L'auteur étudie les éléments normaux, puis les éléments pathologiques, en donnant, pour chaque recherche ou détermination, non pas un grand nombre de procédés, parmi lesquels l'opérateur risquerait de s'égarer, mais un nombre restreint de méthodes acquises et qui ont fait leurs preuves.

Ces procédés sont présentés dans un style clair et choisi, de telle façon qu'on sent dans l'auteur l'homme consciencieux et méticuleux qui les a tous pratiqués et essayés au laboratoire, avant de s'y arrêter et d'en faire la sélection.

La partie qui traite de l'urine est suivie de l'étude des liquides biologiques : *sang*, *sérosités*, *suc gastrique*, *bile*, *salive* et, finalement, *lait*.

Cette partie n'est peut-être pas aussi développée qu'on aurait désiré la voir ; en effet, les travaux sur l'urine et son analyse ne manquent pas ; au contraire, ceux qui traitent des autres liquides biologiques sont plus rares ou disséminés un peu partout.

Néanmoins, on pourra puiser, dans le livre de M. Sonnié-Moret, d'utiles renseignements, et il rendra certainement service aux Médecins, aux Pharmaciens et aux Étudiants.

Au point de vue de la chimie analytique, il est de notre devoir de signaler et de recommander ce petit ouvrage aux lecteurs des *Annales*.

G. Mercier.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 9 juin 1896 au 17 juillet 1896 (1).

257.214. — 13 juin 1896. — **Société Bey et Rodenkirchen.** — Soupape combinée d'arrêt et de réduction pour l'acide carbonique à l'état liquide.

257.451. — 22 juin 1896. — **Mackey et Hutcheson.** — Fabrication du cyanure de sodium.

257.481. — 22 juin 1896. — **Paul.**—Perfectionnements dans la fabrication des azotites de soude et de potasse.

257.505. — 23 juin 1896. — **Tatham (M. M.).**— Perfectionnements dans la fabrication du blanc de céruse.

257.657. — 29 juin 1896. — **Propfe.** — Perfectionnements dans la fabrication du verre soluble.

257.751. — 15 juin 1896. — **Guillemare.** — Fabrication de l'acide phyllocyanique et de phyllocyanates de toute espèce ayant pour base, soit un oxyde métallique, soit un alcaloïde.

257.868. — 7 juillet 1896. — **Browne.** — Perfectionnements apportés à la fabrication du blanc de céruse.

257.968. — 10 juillet 1896. — **Classen.** — Procédé pour former des combinaisons de la formaldéhyde avec les albumines, les protéines et la fibrine.

257.997. — 11 juillet 1896. — **Société Joudrain et Cie.** — Procédé de fabrication du phosphore.

258.141. — 17 juillet 1896. — **Société Dr Schmitz et Toenges.** — Procédé pour extraire le tartrate de chaux, la crème de tartre et l'acide tartrique de toutes espèces de matières premières, produits secondaires, produits à moitié traités et déchets renfermant de l'acide tartrique.

258.145. — 17 juillet 1896. — **Société Outhenin-Chalandre fils.** — Perfectionnements dans l'électrolyse des sels solubles en vue d'annuler les réactions secondaires produites et, en particulier, d'obtenir le chlore pur dans l'électrolyse du chlorure de sodium.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

8924. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil à production automatique d'hydrogène sulfuré;

Par MM. GOUTHIÈRE et DÉSOLU.

Les appareils à production d'hydrogène sulfuré qui existent sont généralement peu pratiques et ne fonctionnent pas régulièrement.

Quelle que soit leur forme, le principe est le même : le liquide acide, pendant la marche de l'appareil, ne se maintient dans le générateur de gaz que par la différence de pression existant entre la quantité de gaz dégagé et le poids de la colonne de liquide résultant de la différence des niveaux. Or, après un certain temps de contact avec le sulfure, l'acide se sature, et la quantité de gaz dégagé n'étant plus suffisante pour maintenir le liquide en équilibre, celui-ci monte au fur et à mesure de sa saturation, et il arrive un moment où il passe dans le reste de l'appareil.

L'appareil que nous proposons remédie à ces inconvénients ; il est simple, et son originalité consiste en un dispositif spécial, destiné à prévenir tout transvasement. Une fois réglé, il fonctionne automatiquement, jusqu'à épuisement complet du sulfure de fer ou de l'acide.

Cet appareil consiste en une éprouvette à dessécher, servant de générateur, mesurant environ 0 m. 50 de hauteur, avec un diamètre de 0 m. 08, portant un orifice de 0 m. 05 de diamètre et un étranglement N (Fig. 1), situé à 0 m. 13 ou 0 m. 14 du fond. L'orifice de cette éprouvette est fermé par un bouchon en caoutchouc D, percé d'un trou dans lequel passe le col du ballon B, qui est renversé et dont il est fait mention plus loin. Un tube TT, d'environ 8 millim. de diamètre intérieur et portant un évasement M à son extrémité inférieure, traverse un bouchon de liège *d*, qui est garni, sur toute sa périphérie, d'entailles faites au moyen d'une queue de rat.

A est une ampoule de verre soufflé, d'une capacité suffisante pour flotter avec un lest de 20 gr. de mercure, et surmontée d'une tige effilée de 0 m. 10 de longueur, à l'extrémité de laquelle est soudé un fil de platine destiné à tenir l'ampoule A en suspension. Le fil de platine et la tige de verre sont introduits dans le tube TT par l'extrémité évasée, et tout le système est placé dans l'éprouvette jusqu'à l'étranglement N, sur lequel repose le bouchon *d*. On met alors du sulfure de fer autour du tube TT, en ayant soin de ne pas dépasser l'extrémité supérieure de ce tube.

La seconde partie de l'appareil (voir fig. 2) est constituée par

un ballon à tubulure B, d'une capacité d'environ un demi-litre, dont on a fait sauter la bague et qu'on a bordé à la flamme ; le col de ce ballon est muni d'un bouchon de liège H, percé d'un trou destiné à recevoir un tube de caoutchouc V à parois minces, d'un diamètre intérieur de 5 millim.; ce tube doit dépasser le bouchon de 4 à 5 millim. environ ; dans ce tube de caoutchouc, on introduit un second tube de verre *t*, d'un diamètre intérieur de 4 millim. environ, servant à maintenir le tube de caoutchouc.

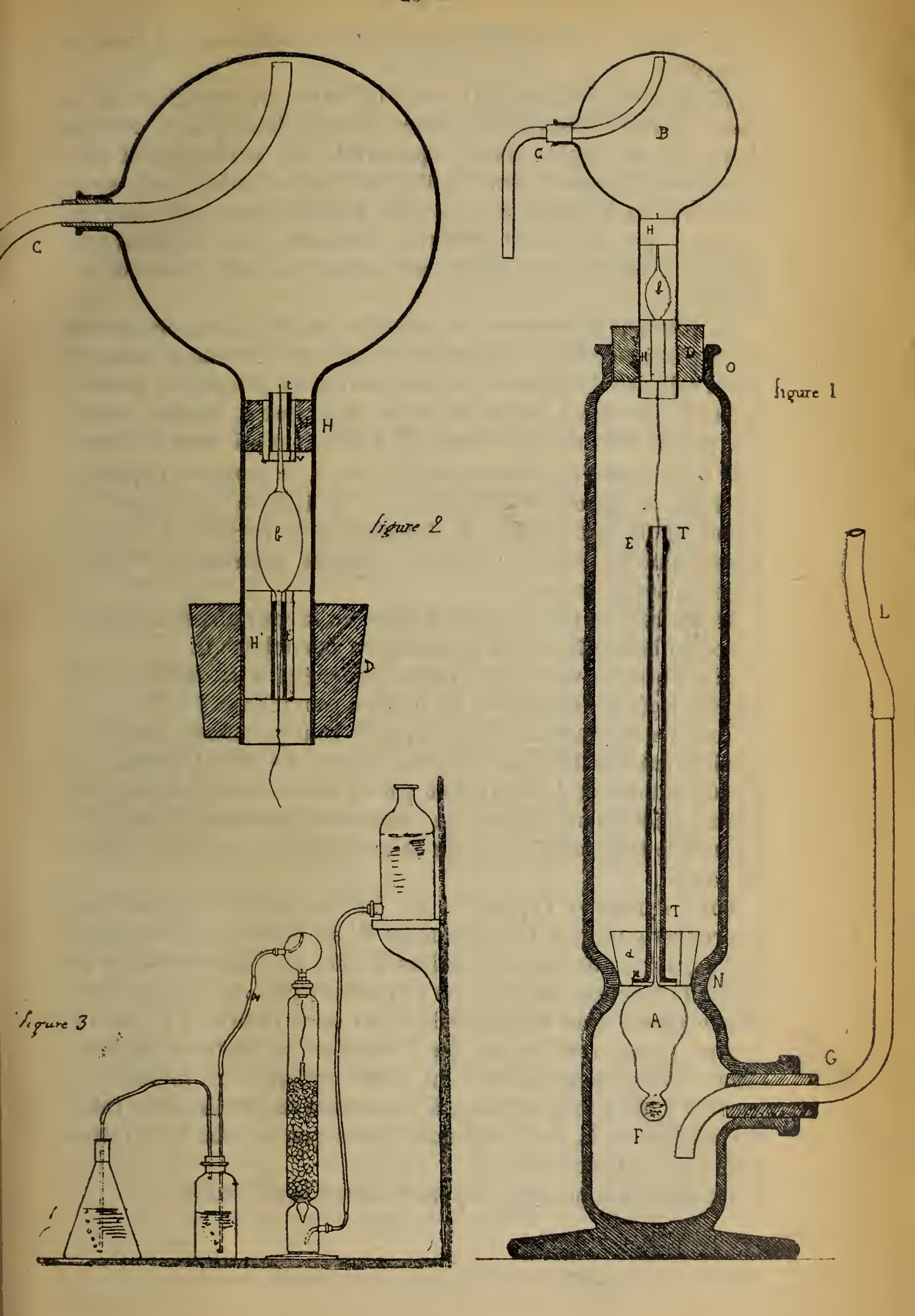
Un deuxième bouchon de liège H', de 0 m. 02 à 0 m. 03 de hauteur, percé d'un trou, reçoit un tube de verre *t'* de 2 à 3 millim. de diamètre intérieur ; ce bouchon porte, sur toute sa périphérie, un certain nombre d'entailles semblables à celles du bouchon *d*. Entre le bouchon H et le bouchon H', on loge une petite boule de verre soufflé *b*, qui porte une effilure à chacune de ses extrémités ; ces deux effilures, ainsi que les tubes de verre *t* et *t'*, servent à guider la boule dans ses mouvements ascendants ou descendants ; à l'effilure inférieure est fixé un fil de platine, qui se trouve relié au fil de platine attaché à l'effilure qui surmonte l'ampoule A.

Le ballon B est destiné à éviter les projections qui ont toujours lieu avec un dégagement trop violent ; afin de compléter cette précaution, la tubulure de ce ballon est traversée par un tube C, qui est recourbé comme l'indiquent les figures 1, 2, et 3. Ce tube abducteur est relié à un flacon laveur par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, qu'on peut serrer avec une pince de Mohr à vis.

L'éprouvette est mise en communication avec un réservoir d'une contenance de 5 litres, renfermant de l'acide chlorhydrique dilué, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc L, adapté au tube en verre G qui pénètre dans l'intérieur de la partie inférieure de l'éprouvette.

Voici comment fonctionne l'appareil : la communication étant établie avec le réservoir d'acide chlorhydrique, cet acide arrive dans la partie inférieure de l'éprouvette, monte et atteint l'ampoule A, qui surnage et monte verticalement, guidée par sa tige effilée et le tube T T ; le fil de platine est alors détendu. Le liquide continue de s'élever et arrive au contact du sulfure de fer ; il se produit alors un dégagement d'hydrogène sulfuré ; au bout d'un certain temps, l'acide se sature ; le dégagement se ralentit, et le liquide remonte progressivement pour atteindre le col du ballon B. A ce moment, la boule *b* est soulevée et vient obturer l'orifice du tube de caoutchouc V.

Le dégagement gazeux continuant, la solution acide de chlorure ferreux est refoulée dans le réservoir supérieur contenant


C
H
b
t
H'
D
figure 2
C
B
H
b
O
figure 1
E
T
L
T
d
N
A
G
F
figure 3

l'acide dilué ; cette solution, grâce à sa densité, reste au fond du réservoir.

D'un autre côté, pendant toute la durée du refoulement, la boule *b* reste collée contre l'orifice de caoutchouc ; mais, dès que le niveau du liquide dans l'éprouvette est suffisamment bas, l'ampoule A descend, tend le fil et décolle la boule *b*, qui vient buter sur le bouchon H' ; alors la solution acide de chlorure ferreux, primitivement refoulée, remonte dans l'éprouvette, mais cette solution n'a plus qu'une action très faible sur le sulfure de fer.

Si, pendant la marche de l'appareil, on règle la longueur du fil de platine de telle manière que l'ampoule A tombe au moment où la solution de chlorure ferreux arrive au niveau du tube G, la boule de verre *b* tombe lorque le dégagement gazeux s'épanche par le tube de caoutchouc L, brassant ainsi dans le réservoir les couches de densités différentes. A ce moment, l'appareil se remet en marche de lui-même, et le liquide qui baigne le sulfure de fer est capable de décomposer ce dernier. Le même phénomène se reproduit jusqu'à complet épuisement des matières mises en œuvre.

Le réglage du fil de platine s'opère en faisant glisser à volonté le col du ballon B dans le bouchon en caoutchouc D.

Afin d'assurer une plus grande étanchéité à la boule *b*, on graisse légèrement l'orifice du tube en caoutchouc V.

Tous les bouchons de liège employés sont paraffinés, afin d'être rendus inattaquables par le liquide acide. Le fil de platine ne risque nullement d'être attaqué par le chlore que contient toujours l'acide chlorhydrique du commerce, parce que l'hydrogène sulfuré le transforme en acide chlorhydrique, avec précipitation de soufre.

Pour démonter l'appareil, on fait arriver du liquide dans l'éprouvette jusqu'à l'étranglement N, de manière à détendre le fil de platine ; on retire le ballon B hors de l'éprouvette, et on défait la jonction des deux fils de platine ; puis, au moyen d'une ficelle munie d'un nœud coulant, on serre le tube TT ; on retourne l'éprouvette, et on tire ; le sulfure se déplace d'un bloc. Afin d'éviter le glissement du nœud coulant sur le tube du verre TT, on a soin de faire, à l'extrémité supérieure de ce tube, un renflement E, mais seulement après que ce tube a été introduit dans le bouchon *d*.

La figure 3 représente l'appareil dans son ensemble.

Dosage de la gélatine (1);

Par M. Ferdinand JEAN.

Dans l'industrie de la gélatine, il est souvent intéressant de pouvoir déterminer la teneur d'un bouillon en gélatine pure et de comparer des échantillons de colles.

Pour cet essai, on a généralement recours à la précipitation par le tannin en présence d'alun, et on exprime les résultats en gélatine correspondant à 100 de tannin.

Nous employons, pour cet essai, un procédé qui consiste à précipiter la gélatine par un excès de tannin, puis à titrer l'excès du précipitant par la solution d'iode, suivant la méthode que nous avons fait connaître pour le titrage des matières astringentes.

Pour l'essai, on fait gonfler dans l'eau froide 1 gr. de la gélatine à essayer; on achève la solution au bain-marie et on l'étend d'eau, de façon à faire 100 cc. à la température de 35 degrés.

10 cc. de cette solution sont additionnés de 10 cc. d'une solution de tannin pur à 1 pour 100, et le tout est agité avec 5 gr. de chlorure de sodium et 1 gr. de bicarbonate de soude, pour insolubiliser le tannate de gélatine. On passe le précipité sur un filtre en papier à filtration rapide, placé dans un entonnoir Joulie, et on recueille le liquide filtré dans un gobelet de verre portant deux traits de jauge, l'un à 45 cc., l'autre à 60 cc. Le précipité et le filtre sont lavés avec de l'eau salée marquant 23 degrés Baumé, jusqu'à ce que le volume de liquide arrive au premier trait de jauge. On verse alors goutte à goutte une solution d'iode titrée contenant 4 gr. d'iode par litre, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange iodo-tannique, portée sur un double de papier à filtre frotté avec de l'amidon en poudre, laisse une tache bleue. On ajoute alors de l'eau distillée jusqu'au second trait de jauge, et l'on continue de verser la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une nouvelle touche produise une tache légèrement bleue.

Connaissant le titre de la solution d'iode par rapport à 0 gr. 01 de tannin pur, on calcule le tannin en excès, que l'on retranche du tannin total employé pour la précipitation, et l'on a ainsi la quantité de tannin précipité par la gélatine.

Comme la pureté du tannin à l'éther est assez variable, il est indispensable de faire l'essai, par la peau, du tannin servant de type et de tenir compte de son titre lors de la préparation de la solution de tannin; c'est ainsi que, le tannin qui a servi à nos essais contenant 95 pour 100 de tannin, on en a pesé 1 gr. 05 au lieu de 1 gramme pour avoir une solution à 1 pour 100 de tannin pur.

(1) Communication faite au Congrès international de Chimie appliquée de Paris de 1896.

Pour déterminer le titre de la solution d'iode par rapport à 0 gr. 01 de tannin, on a pris 10 cc. de la solution de tannin à 10 pour 100 dont on a fait 100 cc.; on a opéré le titrage sur 10 cc. dans un volume de 60 cc., et l'on a trouvé que 11 cc. de solution d'iode = 0.01 tannin.

10 cc. de la solution de gélatine type, précipités par 10 cc. de la solution de tannin à 1 pour 100, dans les conditions indiquées plus haut, ont demandé, pour le titrage du tannin en excès, 11 cc. 4 de solution d'iode.

Comme 11 cc. de solution d'iode = 0,0100 tannin,
11.4 — = 0.0103 tannin.

On avait employé pour la précipitation . . = 0.1000 de tannin.
Il y a en tannin un excès de............ = 0.0103 —
Soit tannin précipité par la gélatine..... = 0.0897

On a donc trouvé :

89.7 de tannin = 79.4 de gélatine (1),

soit 100 tannin..... = 88.5 de gélatine,
soit 100 gélatine.... = 112.9 de tannin.

Nouveau procédé de dosage de la glycérine;

Par MM. F. BORDAS et SIG. DE RACKOWSKI.

Ayant eu l'occasion d'expérimenter la méthode de M. Nicloux, pour le dosage de petites quantités d'alcool, nous y avons apporté une modification qui en fait un procédé très rapide.

La méthode de M. Nicloux repose sur la réaction suivante (2) :

Si, dans une solution très diluée d'alcool, 1/500 à 1/300, on ajoute une solution de bichromate de potasse à 20 gr. par litre, puis de l'acide sulfurique, l'alcool est oxydé et le bichromate passe à l'état de sel de chrome. Si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert bleuâtre, couleur du sulfate de sesquioxyde de chrome étendu; si, au contraire, il est en très petit excès, cette solution est vert jaunâtre. La différence de teinte est très appréciable.

Pour effectuer un dosage, il verse, dans des tubes à essais, 5 cc. de chacune des solutions types d'alcool suivantes : 1/500, 1/666, 1/1,000, 1/1,500, 1/2,000, 1/3,000. Il ajoute, dans chacun de ces tubes, 2 cc. à 3 cc. d'acide sulfurique concentré, puis respectivement, 2 cc., 1 cc. 5, 1 cc., etc., d'une solution de bichromate de potasse à 20 gr. par litre. Toutes les liqueurs ainsi obtenues sont vert jaunâtre. Il répète l'expérience en prenant, cette fois, 1/10 en moins de bichromate, soit 1 cc. 9,

(1) La gélatine cristal ayant servi de type renfermait 79.4 pour 100 de gélatine, déduction faite des cendres et de l'eau.

(2) Voyez *Annales de chimie analytique* 1896, page 445.

1 cc. 4, 0 cc. 9, etc. Les liqueurs sont vert bleuâtre. Cela fait, il opère de la même façon sur l'échantillon à essayer. Il obtient ainsi deux séries de tubes, contenant les divers types de la solution alcoolique, parmi lesquels il cherche les deux tubes, de l'une ou de l'autre de ces séries, dont les teintes se correspondent. Le tube de la série des types fournit le titre alcoolique de la solution essayée. Si le titre de l'échantillon dépasse 1/3,000, il doit être dilué pour l'examen, dans les limites dans lesquelles sont compris les types.

Notre modification porte sur la suppression de ces solutions titrées d'alcool, en employant une solution de bichromate de potasse à 21 gr. par litre, dont 1 cc. correspond exactement à 0° 1 d'alcool absolu pour 100 en volume de solution alcoolisée, l'essai portant également sur 5 cc. de cette dernière, additionnés de 2 cc. d'acide sulfurique. Le nombre de centimètres cubes ou de dixièmes de centimètre cube nécessaires pour obtenir une liqueur verte, représente donc le titre alcoolique de la solution.

Nous avons pensé qu'on pourrait doser la glycérine par le même réactif.

Si l'on fait agir le bichromate de potasse sur la glycérine en présence d'acide sulfurique, il se forme, comme on le sait, de l'acide formique et de l'acide carbonique. En comparant les poids atomiques de la glycérine et du bichromate de potasse 92 et 295, ainsi que les proportions pour lesquelles la réaction est complète, on voit que 1 partie de glycérine correspond à 9.62 de bichromate. Opérant sur 5 cc. d'une solution étendue de glycérine, si l'on emploie une solution de bichromate à 48 gr. par litre, 1 cc. correspondra à 0.005 de glycérine, c'est-à-dire à 1 pour 1,000 de solution glycérinée.

Nous opérons comme pour le dosage de l'alcool; le titre de la solution de bichromate seul change. Le nombre de centimètres cubes de solution de bichromate, nécessaire pour obtenir une liqueur verte, représente la quantité de glycérine contenue dans 1 litre de solution à essayer ; 0 cc. 1 en moins ou en plus donnant respectivement des teintes vert bleuâtre et vert jaunâtre, la teinte limite est très facile à apprécier.

Les essais que nous avons faits sur des solutions titrées de glycérine pure ont pleinement confirmé l'hypothèse que nous faisions pour des teneurs comprises entre 0 gr., 1 gr. et 2 gr. par litre. Au delà de ces limites, il est nécessaire de concentrer ou de diluer la liqueur, la réaction n'étant plus assez sensible par suite de la trop faible ou trop forte intensité des teintes.

Ce procédé de dosage de la glycérine nécessite évidemment sa séparation dans les liquides qui la contiennent. Nous dirigeons nos recherches dans ce sens, mais, comme le mode de dosage

que nous venons d'indiquer est indépendant de celui de la séparation, nous en ferons l'objet d'une nouvelle note, dans laquelle nous indiquerons les résultats obtenus dans les vins, bières, cidres, vinaigres, etc., etc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'acide phosphorique dans les eaux potables. — M. C. LEPIERRE (*Bull. Soc. Chim.*, décembre 1896, page 1213). — Ayant examiné un grand nombre d'échantillons d'eaux au point de vue de la potabilité, l'auteur a remarqué que la méthode de dosage de l'acide phosphorique dans les eaux, par pesée du phosphomolybdate d'ammonium, est longue et peu pratique. De plus, la solubilité de ce sel dans l'eau, 0 gr. 02 à 0 gr. 06 pour 100, même en présence de AzO^3H, cause des erreurs appréciables ; en outre, la température de 40 à 50 degrés recommandée n'amène pas la précipitation des quantités de phosphomolybdate correspondant à moins de 0 gr. 010 d'acide phosphorique par litre. L'auteur a songé à utiliser, pour ce dosage, la coloration jaune que donne le phosphomolybdate d'ammonium dissous en présence de AzO^3H. Il a observé : 1° qu'à température égale, l'intensité colorante est proportionnelle à la richesse du liquide en acide phosphorique, tout au moins jusqu'à 0 gr. 030 par litre ; le phénomène se traduit donc graphiquement par des droites ; 2° que la température influe d'une manière fort sensible sur l'intensité de la coloration ; cette intensité croît en fonction de la température, et, entre 10 et 30 degrés, l'augmentation se traduit par des droites.

Voici le mode opératoire auquel l'auteur s'est arrêté :

a) Gamme jaune de phosphomolybdate d'ammonium renfermant des quantités connues d'acide phosphorique. — Cette gamme est préparée en dissolvant 0 gr. 075 de sel de phosphore pur dans un litre d'eau distillée, ce qui équivaut à 0 gr. 025 d'acide phosphorique ; on mesure des volumes décroissants de cette solution, que l'on met dans une série de flacons ou tubes de 3 à 4 cent. de largeur, en verre blanc et portant un trait de jauge à 50 cc., et on ramène le volume à 50 cc. avec l'eau. A chacun des tubes on ajoute 2 cc. de molybdate d'ammonium (1) ; on agite et la gamme obtenue est très nette ; on paraffine les bouchons, et on conserve à la température ordinaire.

La limite de solubilité du phosphomolybdate étant atteinte, la

(1) Solution des laboratoires : 150 gr. molybdate dans 1 litre d'eau, et on verse dans 1 litre de AzO^3H de densité 1.2.

précipitation du phosphomolybdate n'apparaît que dans les tubes les plus riches en acide phosphorique. Cette gamme, mise à l'étuve à 40 degrés, ne se trouble pas, quoique la couleur en soit plus accentuée qu'à froid.

b) Dosage dans les eaux. — On évapore 1 litre d'eau dans une capsule de platine ; on ajoute un peu d'AzO^3H, et on chauffe suffisamment pour insolubiliser la silice. On reprend par AzO^3H étendu ; on évapore à sec, et on introduit la nouvelle solution nitrique dans un tube semblable à ceux de l'échelle, de manière que le volume total avec les eaux de lavage soit de 50 cc. On ajoute 2 cc. de réactif molybdique et on compare à froid avec les tons de la gamme type. On arrive ainsi à un dosage précis.

c) Causes d'erreurs. — La plus importante cause d'erreur est due à la présence de la silice, qui forme des solutions jaunes de silico-molybdate d'ammonium ; cependant, la réaction du molybdate sur les silicates est lente, alors qu'elle est instantanée avec les phosphates. Le ton jaune des mélanges renfermant de la silice n'apparaît que peu à peu ; en outre, à doses égales, la teinte des solutions de silico-molybdate est bien plus accentuée que celle du phosphomolybdate. Il est donc indispensable d'éliminer complètement la silice, dont la présence peut donner lieu à des causes d'erreurs.

Le fer existe en trop faible quantité pour avoir une influence nuisible.

X. R.

Dosage de l'azote dans les engrais. — M. SCHURER (*Bull. Assoc. des anc. élèves de Fremy*, octobre 1896, p. 338). — Pour fixer la valeur réelle d'une substance fertilisante, il est nécessaire de connaître sa teneur en azote sous ses divers états.

La méthode de Dumas ne peut convenir, car elle ne donne que l'azote total ; le procédé à la chaux sodée permet d'effectuer le dosage de l'azote organique et ammoniacal, mais son emploi est délicat et soumis à différentes causes d'erreurs ; aussi lui préfère-t-on le procédé de Kjeldahl. Pour un engrais complexe, renfermant l'azote sous ses trois états, on opère généralement de la façon suivante : L'azote nitrique est séparé en épuisant par l'eau un poids connu de matière, évaporant le liquide à un volume connu et dosant l'azote nitrique sur une portion, par le procédé de Schlœsing. L'azote ammoniacal est déterminé sur l'engrais distillé directement en présence de la magnésie calcinée : l'ammoniaque dégagée est recueillie dans un acide titré.

Enfin, l'azote organique et ammoniacal est dosé en totalité après expulsion de l'azote nitrique ; connaissant l'azote ammoniacal, on obtient, par différence, l'azote organique.

*

L'azote nitrique d'une substance peut être chassé, soit par la réaction du protochlorure de fer et HCl à chaud, soit par décomposition des nitrates par l'acide oxalique à 110 degrés pendant une heure et demie.

Des essais faits dans le but de contrôler l'exactitude de la méthode ont porté sur deux engrais composés de la manière suivante :

	A	B
Azote organique pour 100. . . .	1.60	1.28
— ammoniacal pour 100 . . .	0.88	4.94
— nitrique pour 100.	3.28	2.62

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

	1 Attaque directe.		2 Destruction de l'azote nitrique par Fe Cl et HCl.		3 Destruction de l'azote nitrique par l'acide oxalique.	
	A	B	A	B	A	B
Azote organique et ammoniacal dosé pour 100	2.71	6.76	2.38	6.22	1.60	4.65
Azote organique et ammoniacal réel pour 100	2.48	6.22	2.48	6.22	2.48	6.22
Erreur en plus ou en moins pour l'azote organique calculé par différence.	+ 0.23	+ 0.54	— 0.10	0	— 0.88	— 1.57

On voit : 1° que l'expulsion de l'azote nitrique est nécessaire avant l'attaque par la méthode Kjeldahl; dans les conditions ordinaires, peu d'azote nitrique se trouve transformé en azote ammoniacal ;

2° La destruction des nitrates par le protochlorure de fer et HCl donne de bons résultats; un peu d'azote ammoniacal peut être éliminé, et cette perte est sensible dans les substances pauvres en sels ammoniacaux;

3° L'acide oxalique entraîne à des erreurs importantes en présence des sels ammoniacaux; il faut expulser tout l'azote ammoniacal par la magnésie, traiter par l'acide oxalique et déterminer l'azote organique sur le résidu. La déperdition constatée en 3 dépend de la richesse en nitrate de soude. Dans A, tout l'azote ammoniacal a été éliminé; dans B, la perte n'a pas été aussi forte que l'indique la théorie. La réaction entre le nitrate de soude et l'acide oxalique donne lieu à de l'eau, de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote ; l'alcali du sel mis en liberté déplace une quantité correspondante d'ammoniaque.

En résumé, la méthode Kjeldahl donne des résultats satisfai-

sants, et la destruction des nitrates par les sels de fer au minimum est exacte; il est cependant préférable de chasser d'abord l'ammoniaque par la magnésie et faire un dosage direct de l'azote organique sur le résidu. X. R.

Confusion possible entre les couleurs de la houille et celles du caramel, dans les vins. — M. A.-J. DA CRUZ MAGALHAÈS (*Comptes rendus* du 23 novembre 1896, p. 897). — La confusion possible entre les couleurs de la houille et celles du caramel peut donner lieu à de graves erreurs. L'auteur a appliqué sur un vin liquoreux de Porto les réactions données pour la recherche des couleurs de la houille dans les vins, et a obtenu divers résultats permettant de conclure à la coloration du vin en question par un dérivé de la houille, couleur jaune orangé, alors que celui-ci n'était que fortement caramélé. Les mêmes résultats ont été obtenus sur un vin du même type, récolté par l'auteur et additionné par lui de caramel pur fait avec du sucre ordinaire ; ce même vin, sans caramel, ne donnait pas les mêmes réactions.

Ayant préparé du caramel avec de la dextrose et avec de la saccharose pures, l'auteur a remarqué que la solution de caramel dextrose, traitée par le sous-acétate de plomb et agitée avec l'alcool amylique, ne cède rien à celui-ci, tandis qu'avec le caramel saccharose, l'alcool prend une couleur jaune orangé. Saturée par l'ammoniaque et agitée avec l'alcool amylique, la première solution donne à l'alcool une couleur jaune verdâtre; la deuxième une couleur jaune orangé très foncée. L'éther ne prend aucune couleur avec la première solution, tandis qu'il se colore en jaune orangé avec l'autre.

La laine mordancée se teint en jaune avec la première solution et en jaune orangé avec la deuxième.

On voit donc que ces deux caramels se comportent d'une façon différente en présence des réactifs indiqués. Il y a donc lieu de se tenir en garde contre la confusion possible entre les couleurs de la houille et celles du caramel. X. R.

Dosage de la caféine dans le thé, le café, etc. — M. A. DELACOUR (*Journal de pharm. et de chim.*, décembre 1896, p. 490). — Le procédé suivant donne des résultats satisfaisants au point de vue de la facilité d'exécution, de la rapidité et de l'exactitude. Dans un ballon jaugé de 100 cc., faire bouillir, pendant dix minutes, 2 gr. de matière avec 80 à 90 cc. d'eau distillée; après refroidissement, ajouter 4 cc. de sous-acétate de plomb, compléter le volume et filtrer. Epuiser à quatre reprises

50 cc. de liqueur filtrée avec 20 à 25 cc. de chloroforme, après addition de 10 à 15 gouttes d'acide acétique. Recueillir le chloroforme dans un ballon taré et distiller lentement, pour ne pas entraîner de caféine. Le résidu séché et pesé donne la quantité pour 1 gr. de matière. La caféine ainsi obtenue est incolore et cristalline ; avec le café torréfié, elle est légèrement brune.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Présence du molybdène, du sélénium, du bismuth, etc., dans certains combustibles minéraux. — M. A. JORISSEN (*Journ. pharm. de Liège*, octobre 1896, p. 294). — En examinant des poussières, recueillies à l'intérieur des canaux aboutissant à la cheminée d'un foyer de chaudière à vapeur, alimenté par la houille, l'auteur a remarqué qu'elles contenaient une quantité appréciable de composés de cuivre et de plomb et qu'elles étaient riches en fer. Ces poussières, d'une teinte gris brunâtre, renfermaient une notable quantité de sels ammoniacaux et étaient riches en sulfates. 1 kilogr. attaqué par l'eau régale a donné une liqueur riche en sels ferriques et présentant les caractères du sélénium ; par addition de chlorure stanneux, elle donnait un précipité rouge, brûlant avec une flamme bleue, en dégageant une odeur désagréable ; ce précipité disparaissait quand on le chauffait avec HCl bromé et, quand on l'évaporait au bain-marie en présence de AzO^3H, il donnait un résidu qui, repris par SO^4H^2 concentré, fournissait un liquide donnant, avec certains alcaloïdes, les colorations caractéristiques du sélénium. La solution dans l'eau régale, additionnée d'acide sulfureux et évaporée à siccité, puis reprise par HCl, laissait un dépôt assez fort, constitué par des sulfates de chaux et de plomb.

Le liquide, convenablement dilué, traité par l'hydrogène sulfuré, donnait un abondant précipité de sulfures, que l'on traitait par le sulfure sodique. La solution obtenue a été acidulée par HCl et le précipité formé a été recueilli et lavé pour y rechercher l'arsenic et l'antimoine, que le produit renfermait en notable quantité. L'auteur a également constaté la présence d'un sulfure brun qui se dissolvait rapidement dans HCl bromé ; cette solution, étant évaporée à siccité, et le résidu étant chauffé un peu plus fortement, prenait une teinte bleu indigo quand on l'humectait légèrement. Ce sulfure brun était constitué par du molybdène, élément dont l'auteur a pu obtenir d'autres réactions caractéristiques.

Quant aux sulfures insolubles dans le sulfure sodique, ils ren-

fermaient une quantité appréciable de bismuth, à côté d'une forte proportion de plomb et de cuivre.

L'auteur a également retrouvé, dans ces poussières, des traces de nickel et de cobalt et une dose notable de zinc.

En résumé, ces essais ont permis de constater l'existence, dans le terrain houiller de Liège, de traces de sélénium, d'antimoine, de molybdène, de bismuth, de nickel et de cobalt, à côté d'une quantité assez notable d'arsenic, de cuivre, de plomb et de zinc.

X. R.

Dosage du fer par l'eau oxygénée. — M. B. ROSS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 918). — Dans le dosage du fer par le bichromate de potasse, le ferricyanure de potassium, employé comme indicateur de la fin de la réaction, est d'un usage très délicat, particulièrement lorsque le zinc a servi de réducteur.

L'auteur a cherché à obvier à cet inconvénient, en appliquant le principe de la méthode de Baumann au dosage du fer.

Il emploie une solution de bichromate de potasse à 4 gr. 913 par litre. Cette solution est titrée au sulfate de fer et d'ammoniaque. Pour connaître la quantité d'oxygène dégagée par la solution de bichromate, on introduit 15 cc. de la solution dans un ballon ; on additionne d'une quantité de sulfate ferrique (exempt de sels ferreux) correspondant à 0 gr. 06—0 gr. 10 de fer. On ajoute ensuite 10 cc. de SO^4H^2 dilué et on met le ballon en communication avec un azotomètre de Schulze, rempli d'eau jusqu'à zéro. On introduit ensuite 5 à 10 cc. d'eau oxygénée dans le ballon, que l'on agite d'abord doucement, puis vigoureusement.

Le tube mettant le ballon en relation avec l'azotomètre est muni d'un robinet, permettant de fermer et d'ouvrir la communication après chaque agitation. Les dernières traces d'oxygène sont chassées au bout de cinq minutes. On établit ensuite l'égalité de niveau dans les deux branches de l'azotomètre, et on fait la lecture du volume d'oxygène dégagé, volume qui est ensuite corrigé en fonction de la température et de la pression.

Dans le dosage du fer dans les minerais, la solution ferrique est réduite par le zinc et introduite rapidement dans le ballon ; on ajoute ensuite un excès de bichromate, puis l'eau oxygénée, et on procède comme il est décrit plus haut.

Les résultats sont plus exacts en n'employant qu'un petit excès de bichromate.

P. T.

Appareil pour obtenir de basses températures. — M. C. ED. SAGE (*Amer. Journ. of. Pharm.*, 1896, p. 677). — L'appareil est constitué par un flacon à large ouverture, fermé

par un bouchon percé de trois trous : un central, laissant passer un tube à essai, et les deux autres munis de tubes courbés pour l'entrée et la sortie de l'air.

On remplit partiellement le flacon avec de l'éther, et l'échantillon à examiner (huile, acides gras, etc.) est introduit dans le tube à essai, dans lequel on plonge un thermomètre. Un des tubes du flacon est en relation avec un réfrigérant ascendant, communiquant lui-même avec un ballon contenant une certaine quantité d'eau. Ce dernier est mis en rapport avec une trompe, et on fait passer ainsi, dans l'éther contenu dans le premier flacon, un courant d'air. L'évaporation a lieu très rapidement et permet ainsi de refroidir facilement l'échantillon contenu dans le tube. L'éther entraîné se condense en grande partie dans le réfrigérant, pendant que le reste est retenu par l'eau du ballon.

On peut ainsi maintenir à une température de — 4 à 5 degrés pendant longtemps les produits sur lesquels on opère. P. T.

Variations du poids des cendres des filtres. — MM. LÉVINE et MIKAILOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe,* 1896, p. 831). — Les auteurs ayant à doser l'acide sulfurique dans 1 litre d'eau obtinrent 0 gr. 0015 pour poids total du sulfate de baryte et des cendres du filtre. Le filtre employé provenait d'un paquet de filtres tout découpés et vendus avec désignation de 0 gr. 00245 de cendres par filtre. Etonnés du résultat obtenu, les auteurs incinérèrent quelques filtres et trouvèrent une moyenne de 0 gr. 0009 par filtre.

Les mêmes filtres, lavés dans les conditions de l'analyse avec du HCl étendu de 5 fois son poids d'eau, ne donnaient plus que 0 gr. 00032 de cendres. La conclusion facile à tirer de ces petits essais est que, dans certaines analyses, il est utile de doser les cendres du filtre après un lavage identique à celui qu'il doit subir dans l'analyse, et cela au moins pour certains papiers à filtrer, et qu'en outre, en thèse générale, on ne saurait se fier aux chiffres de cendres fournis par les industriels vendant des filtres découpés. F. S.

Emploi du nitroso-β-napthol en analyse minérale. — M. BURGASS (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1896, p. 596). — Des essais ont été faits pour établir dans quels cas on peut employer le nitroso-β-naphtol introduit dans l'analyse minérale par G. von Knorre.

1° Le nitrosonaphtol précipite complètement, seuls ou réunis, le cobalt, le cuivre, le fer ; 2° le mercure, le nickel, le chrome,

le manganèse, le plomb, le zinc, l'aluminium, le cadmium, le magnésium, le calcium, le beryllium, l'antimoine et l'arsenic en solution; 3° il ne précipite qu'en partie l'argent, le zinc et le bismuth ; 4° l'acide phosphorique dans la précipitation du fer, les acides molybdique et tungstique dans celle du fer, du cobalt et du cuivre sont nuisibles. C. F.

Dosage du phénol dans les savons et les médicaments désinfectants. — MM. FRÉSÉNIUS et MAKIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 325). — Voici la méthode de Koppeschaar-Toth, modifiée par les auteurs : la substance à analyser, en solution aqueuse, est acidifiée par SO^4H^2 ou HCl, puis distillée, afin d'entraîner le phénol dans un courant de vapeur d'eau. Le distillatum obtenu est ensuite titré. Ce mode de séparation du phénol entraîne des résultats un peu plus forts, par suite de la ditillation d'un peu de matière grasse, qui absorbe du brome lors de la titration. L'erreur n'est pas supérieure à 1-2 centièmes du phénol trouvé. On emploie les liqueurs suivantes : 1° solution d'hyposulfite de soude (9 gr. 763 de sel cristallisé dans 1 litre d'eau) ; 2° solution de brome contenant 2 gr. 040 de bromate de soude et 6 gr. 959 de bromure de sodium par litre ; 3° eau amidonnée pure et filtrée.

La solution d'hyposulfite est établie au moyen d'une solution titrée d'iode, et la solution de brome au moyen de celle d'hyposulfite.

La solution de phénol ne doit pas contenir plus de 0 gr. 100 de phénol par 25 cc. La distillation se fait dans un ballon de 600 cc. Le distillatum est reçu dans un flacon de 500 cc. Avec une prise d'essai en savon correspondant à peu près à 0 gr. 100 de phénol, une demi-heure de distillation dans le courant de vapeur suffit. Si l'on distille sans employer de courant de vapeur, l'opération est plus longue. Les auteurs emploient 85 à 150 cc. de solution de brome pour 0 gr. 100 de phénol et laissent agir pendant une demi-heure. Ensuite, ils ajoutent une solution d'iodure de potassium fraîchement préparée (1 gr. 25 de K I dans 30 gr. d'eau), laissent reposer douze heures et titrent à l'hyposulfite. L'analyse des autres produits désinfectants à base de phénol est effectuée de la même façon.

Les résultats publiés par les auteurs montrent que la teneur en phénol des savons et des désinfectants peut être rapidement déterminée par cette méthode, et avec une exactitude suffisante.

C. F.

Dosage du phénol dans les savons. — M. Gr. KLOPINE (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 782). — Au sujet de l'article précédent, l'auteur réclame la priorité du procédé, qu'il a publié dans le *Journal d'hygiène* de la Société russe de santé publique en 1891.

Principe de la méthode. — Le phénol est séparé du savon par distillation et entraînement par la vapeur d'eau, après décomposition du savon par SO^4H^2 étendu. En même temps que le phénol, passent à la distillation de petites quantités d'acides organiques volatils, contenus toujours dans les graisses et les huiles servant à la fabrication des savons de toilette et autres. La détermination directe du phénol dans le produit de la distillation est donc difficile et donnerait des résultats erronés.

Pour écarter cette cause d'erreur, dont Frésénius et Makin ne parlent nullement, l'auteur reprend le produit de la distillation par l'éther, après neutralisation par le carbonate de soude, et le phénol se dose par pesée ou par titrage sur le produit de l'évaporation de la solution éthérée.

Mode opératoire. — On introduit dans un ballon d'un 1/2 litre environ 10 gr. de savon découpé, quelques fragments de pierre ponce et 200 cc. de SO^4H^2 à 5 pour 100. Le ballon communique, d'une part, avec un réfrigérant et un récipient, d'autre part avec un ballon contenant de l'eau distillée. On chauffe les deux ballons à l'ébullition, de façon que la vapeur du premier passe au travers de la solution de savon, d'où elle entraînera le phénol. On recueille de la sorte environ 100 cc. On retire le récipient et l'on recueille dans un autre vase quelques cc , sur lesquels on recherche la présence du phénol. Pour cela, on les neutralise par la soude ; on traite par l'éther, et, sur le produit de l'évaporation de la solution éthérée, on ajoute une goutte d'une solution alcoolique de perchlorure de fer. L'absence de coloration violette indique que tout le phénol a passé dans les 100 cc. recueillis. On filtre ces derniers pour en séparer les acides gras entraînés et qui se sont figés par refroidissement ; on lave, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide, et on neutralise tout le liquide filtré par la soude. On épuise ensuite par l'éther, jusqu'à ce que le liquide aqueux, séparé de la solution éthérée, ne présente plus la réaction avec le perchlorure de fer. On évapore alors l'éther à 20-22 degrés, et on obtient, comme résidu, le phénol, que l'on dose, soit par pesée, soit par titrage.

Ce procédé est suffisamment juste pour toutes les déterminations pratiques, et des essais ont prouvé que des savons contenant 3 pour 100 de phénol en accusaient, par cette méthode, de 2.7 à 2.8 pour 100. F. S.

Dosage de la caféine dans le thé. — M. E. H. GANE (*Journ. Soc. chem. ind.*, février 1896). — L'auteur emploie la méthode suivante pour ce dosage : 6 gr. de thé, finement pulvérisé, sont introduits dans 500 cc. d'eau ; on porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant six heures ; puis on filtre et on complète à 600 cc. On fait bouillir, et on ajoute 4 gr. d'acétate de plomb. On prolonge l'ébullition pendant dix minutes au réfrigérant à reflux. On filtre ; on prélève 500 cc., et on évapore à 50 cc. On précipite l'excès de plomb par le phosphate de soude et, finalement, on concentre à environ 40 cc. On extrait alors la caféine en agitant quatre ou cinq fois avec du chloroforme.

Les résultats suivants ont été obtenus par ce procédé :

Thé noir en poudre.	2.56	p. 100	de caféine.
Thé noir entier (Japon)	2.89	—	—
Thé noir d'Amoy (feuille entière).	3.14	—	—
Thé vert en poudre.	2.56	—	—
Thé noir Congo (feuille entière).	3.36	—	—
Thé vert Hyson (feuille entière).	2.10	—	—
Thé vert (détritus)	1.70	—	—
Thé noir (Assam).	3.36	—	—
Thé vert en poudre.	2.22	—	—
Thé d'Assam (feuille entière). .	4.01	—	—
Thé de Ceylan (feuille entière).	4.12	—	—
Thé noir en poudre (Japon) . .	1.96	—	—

P. T.

Dosage de l'extrait dans le vin. — M. W. MOSLINGER (*Chem. Zeit.*, 1896, p. 258). — Afin d'éviter les différences fréquemment constatées dans le dosage de l'extrait des vins, l'auteur définit le mode opératoire à observer :

50 cc. de vin (à 15 degrés) sont placés dans une capsule de platine de 85 mm. de diamètre, 20 mm. de hauteur et du poids de 20 gr. environ ; on place la capsule sur un bain-marie en ébullition, dont le couvercle est percé d'une ouverture de 60 mm. de diamètre, sur laquelle repose le fond de la capsule. Quand le liquide a pris une consistance très épaisse, c'est-à-dire au bout de quarante minutes environ, on a soin d'incliner fréquemment la capsule en tous sens, pour répartir la matière uniformément ; lorsque le contenu n'a plus aucune fluidité, on transporte la capsule dans un compartiment isolé de l'étuve à l'eau bouillante, de 50 mm. de haut sur 100 mm. de profondeur et de largeur ; on laisse pendant deux heures et demie à l'étuve et on pèse ; la capsule ne doit pas repasser directement dans l'étuve ; elle doit être placée sur un petit trépied très bas.

La modification ci-dessus au dosage de l'extrait a été adoptée par une Commission vinicole allemande. La même Commission

a également pris la décision que le *sucre*, jusqu'à présent désigné dans le commerce sous le nom de *Dextrosezucker*, ne pouvait servir au sucrage des vins, attendu qu'il n'est pas constitué par du sucre d'amidon pur. C. F.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Programme du Concours international de Bruxelles, concernant l'hygiène, la chimie des aliments et la pharmacie. — Une exposition internationale doit s'ouvrir dans le cours de l'année 1897 à Bruxelles. A cette occasion, le gouvernement belge a promis de demander aux Chambres un crédit de 300,000 francs pour récompenser les auteurs des meilleurs travaux ou solutions à donner à un certain nombre de questions intéressant les diverses sections de l'Exposition.

Le concours est international, c'est-à-dire que les candidats de toutes les nations y sont admis. Pour pouvoir participer à ce tournoi scientifique, les personnes qui voudront étudier l'une ou l'autre des questions devront adresser leurs objets et mémoires à l'ambassade de leur pays respectif, laquelle les fera parvenir au commissaire général, M. le comte Ad. d'Oultremont, à Bruxelles. La dernière date pour la remise des travaux est fixée au 15 avril 1897.

Parmi les sujets qui intéressent la chimie et la pharmacie, nous pouvons citer les suivants, dont la solution pourrait tenter l'un ou l'autre de nos lecteurs, et que nous empruntons au *Bulletin démographique et sanitaire :*

N° 79. Exposer une matière ou une composition nouvelle, propre à fixer complètement les produits azotés des eaux d'égout et des matières excrémentitielles, tout en leur conservant leurs propriétés fertilisantes. — Prime, 600 francs.

N° 81. Présenter un moyen pratique et efficace d'utilisation ou d'épuration des eaux d'égout et des eaux industrielles, notamment des eaux résiduaires des féculeries, sucreries, distilleries, teintureries, etc.

Si l'utilisation directe est impossible, faire connaître un bon système pour stériliser ces eaux de façon à permettre leur déversement dans les rivières, lacs, etc., sans danger pour l'hygiène. — Prime, 600 francs.

N° 83. Présenter un dispositif applicable à la filtration en grand des eaux permettant d'éviter les inconvénients inhérents aux filtres à sable, sous le rapport de la manipulation, du renouvellement, etc. — Prime, 700 francs.

N° 91. Présenter un système réalisant la stérilisation des eaux naturelles diverses et leur donnant les qualités de potabilité requises. (Ces appareils pourront être construits soit pour l'alimentation en grand, soit pour les usages privés.) — Prime, 800 francs.

N° 92. Donner la formule d'un vernis exempt de plomb pour la glaçure des poteries communes, et en prouver l'application industrielle. — Prime, 400 francs.

N° 94. Trouver le moyen de fabriquer économiquement des allu-

mettes chimiques, ne contenant ni phosphore blanc, ni autres produits toxiques, et s'allumant partout. — Prime, 400 francs.

N° 97. Présenter le meilleur moyen de dénaturer l'alcool, en le laissant susceptible de servir à l'industrie pharmaceutique. Démontrer les applications économiques qui pourraient en résulter. — Prime, 400 francs.

N° 98. Répondre à l'une ou l'autre des questions ci-dessous :

a) Présenter, dans l'intérêt de l'hygiène :

1° Un appareil simple et d'un entretien facile, permettant de reconnaître dans l'air la présence de quantités minimes d'oxyde de carbone ;

2° Un appareil simple, indiquant d'une manière suffisammeut exacte la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air.

b) En vue des applications de la météorologie à l'hygiène, présenter des appareils suffisamment précis, peu coûteux, d'un maniement simple et facile, enregistrant : 1° les heures de soleil ; 2° le degré d'éclairement du ciel ; 3° la transparence plus ou moins grande de l'atmosphère ; 4° la quantité de poussières en suspension dans l'air ; 5° le degré d'humidité, en hiver comme en été.

c) Réaliser un progrès dans les méthodes d'analyse des eaux potables : 1° en ce qui concerne les opérations servant au dosage des matières albuminoïdes et des produits résultant de leur décomposition ; 2° en indiquant un procédé par lequel on pourrait déceler l'existence d'une contamination des eaux par les déjections humaines ; 3° en perfectionnant la méthode d'analyse bactériologique quantitative (numération des colonies) ; 4° en rendant plus facile et plus certaine l'identifition des principaux microbes pathogènes qui peuvent se rencontrer dans les eaux.

Suivent neuf autres questions relatives à l'hygiène.

Ensemble des primes pour cette série n° 98, 1,500 francs, divisibles au gré du jury.

L'oxyde de carbone est l'élément toxique du gaz d'éclairage ; dans l'air atmosphérique, il est déjà dangereux pour l'homme à la dose de 0.5 pour 100. Le gaz fourni par la distillation de la houille en contient le plus souvent de 6 à 8 pour 100, et parfois davantage ; on en a trouvé récemment 10 pour 100 dans le gaz d'une ville de Belgique. Le gaz d'eau, ou gaz américain, en renferme jusqu'à 30 pour 100 ; comme il n'est guère éclairant, on le carbure en l'additionnant de gaz très riche fourni par la décomposition du pétrole. Il est probable que l'acétylène sera un jour utilisé pour donner au gaz d'eau, qui est bon marché, le pouvoir éclairant qui lui manque.

Si l'on tolérait la distribution de gaz ayant une teneur en oxyde de carbone de 20, 25 ou 30 pour 100, les accidents se multiplieraient bien probablement, comme cela a été observé aux États-Unis. Le moment viendra où l'on reconnaîtra la nécessité de fixer la proportion maxima d'oxyde de carbone que le gaz peut contenir et de rendre obligatoire l'addition au gaz d'eau d'un hydrocarbure à odeur forte.

Quoi qu'il en soit, il importe de mettre le public en garde contre le danger auquel il est exposé.

On demande de présenter un appareil permettant de déterminer, sans manipulations difficiles, la teneur du gaz d'éclairage en oxyde de carbone. — Prime, 1,800 francs, divisible au gré du jury.

N° 106 (classe 36).

a) Exposer un ensemble d'instruments simples et de maniement facile, et de produits à réaction rapide propres à être mis entre les mains des agents chargés de la vérification des denrées alimentaires.

b) Exposer des boissons hygiéniques, toniques, nutritives, légèrement stimulantes et agréables, pouvant remplacer les boissons alcooliques.

c) Exposer des appareils servant à la stérilisation des viandes, particulièrement en vue de rendre propres à l'alimentation celles qui proviennent d'animaux atteints de maladies transmissibles.

Nécrologie. — Nous avons la douleur d'annoncer le décès de l'un des auteurs de l'article original publié en tête de ce numéro. M. Désolu a succombé, le 29 novembre dernier, dans sa 22e année. Il avait été successivement chimiste adjoint au Laboratoire municipal de Reims et à l'École de pyrotechnie militaire.

Nous adressons à sa mère nos sympathiques condoléances.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 17 juillet 1896 au 4 août 1896 (1).

258.166. — 18 juillet 1896. — **Verley.** — Nouvel appareil pour la production de l'ozone.

258.190. — 18 juillet 1896. — **Ruch.** — Nouveau procédé de concentration des eaux contenant de la gycérine.

258.227. — 21 juillet 1896. — **Garçon.** — Production artificielle de formes variées de carbone.

258.248. — 21 juillet 1896. — **Kumpfiniller et Schultgen.** — Procédé et appareil pour l'évaporation des solutions salines avec ou sans lessivage continu de matières salines et avec ou sans séparation continue des sels précipités.

258.392. — 27 juillet 1896. — **James.** — Procédé d'extraction directe de l'iode des goémons et autres plantes marines.

258.584. — 3 août 1896. — **Jung et Steuer.** — Procédé de régénération du chlore.

258.599. — 5 août 1896. — **Société J. Perrin et fils.** — Nouvel ensemble d'appareils pour la fabrication de l'acide sulfurique.

258.630. — 4 août 1896. — **Wenck.** — Procédé de production d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque au moyen de solutions résiduaires.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

8960. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de la caséine dans le lait de femme;

Par M. G. MERCIER.

M. Baudran vient de publier, dans le *Bulletin des pharmaciens de l'Oise*, un procédé de dosage de la caséine dans le lait de femme, qui est analysé plus loin, page 50, et qui consiste à précipiter ce corps par l'acide trichloracétique dans le liquide provenant de l'analyse par la méthode d'Adam, c'est-à-dire dans le lait dilué au 1/10e et séparé de la matière grasse.

Ce procédé a déjà été indiqué, en 1890, par le docteur Roux (thèse de Bordeaux, page 118), puis dans le *Répertoire de pharmacie* (1891, page 313).

L'acide trichloracétique étant, à notre connaissance du moins, un des meilleurs précipitants des matières albuminoïdes, son emploi semble, au premier abord, tout à fait rationnel; aussi, nous sommes-nous empressé de l'expérimenter; mais nous avons dû l'abandonner, à cause de la lenteur avec laquelle s'opèrent les filtrations.

Pour la caséine des laits de vache, il n'y a pas grand inconvénient à renoncer à ce procédé, puisque la précipitation s'effectue très complètement par la méthode d'Adam (par addition de 2 cc. d'acide acétique à 15 pour 100), surtout si l'on a la précaution de laisser l'action se prolonger un temps suffisant. Une bonne méthode consiste à mettre en marche l'opération le soir et à opérer la filtration le lendemain matin. En effet, au bout de ce temps (environ douze heures de repos), le liquide dans lequel nagent les flocons de caséine est devenu absolument limpide, et, avec cette petite précaution, le liquide filtré ne contient plus trace de matières précipitables, soit par le réactif de Tanret, soit par l'acide trichloracétique.

Mais, quand il s'agit de la caséine des laits de femme, il en est tout autrement : la méthode d'Adam ne donne que des insuccès, et ce dosage a fait pendant longtemps notre désespoir.

Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté et qui nous donne satisfaction : 10 cc. de lait sont versés dans 100 cc. d'alcool à 95°, additionné de 2 *gouttes* (*pas plus*) d'acide acétique. Après un repos de quelques heures, le liquide est reçu sur deux filtres équilibrés, placés l'un dans l'autre; on lave une première fois avec un mélange d'alcool et d'éther (le mélange à parties égales employé pour le dosage de la crème de tartre dans les vins convient parfaitement), puis une deuxième fois

avec de l'éther pur. Le filtre est ensuite desséché à l'étuve à 100 degrés, puis pesé.

Dans les cas où le temps qui nous est accordé pour l'analyse le permet, nous employons de préférence le procédé suivant : nous effectuons la précipitation comme ci-dessus par 100 cc. d'alcool additionné de 2 *gouttes* d'acide acétique. Nous recueillons le précipité sur un petit filtre en papier pur, et, après égouttage, sans qu'il soit besoin de le laver, nous l'introduisons dans un ballon avec 20 cc. d'acide sulfurique à 66° et 0 gr. 50 de mercure métallique; nous continuons l'opération comme le comporte, avec tous ses détails, la méthode de Kjeldahl. La quantité d'azote obtenue, multipliée par 6.25, donne le poids de caséine que contenait la prise d'essai du lait (10 cc.).

Les chiffres trouvés par ce procédé concordent, à peu près exactement, avec ceux qui sont obtenus par la pesée après lavages à l'éther, et nous donnent par conséquent toute confiance.

Rappelons en passant que les chiffres donnés par certains auteurs sont absolument invraisemblables ; ainsi, quelques livres, surtout parmi les anciens, donnent, comme chiffres moyens, 25 gr., 30 gr. et même 40 gr. de caséine par litre !! Les moyennes que nous avons toujours obtenues oscillent entre 9 et 12 gr.; très rarement, nous avons atteint 16 gr. par litre.

Il est vrai d'ajouter que la plupart de ces auteurs dosaient la caséine *par différence*, de sorte que toutes les erreurs de dosage des autres corps, dosages effectués à l'aide de procédés qui n'étaient peut-être pas à l'abri de toute critique, se trouvaient accumulées sur la caséine.

Analyse des eaux-de-vie; leur vieillissement;

Par M. F. LUSSON,
Directeur du Laboratoire municipal de La Rochelle.

L'analyse des eaux-de-vie par les procédés indiqués dans le traité d'analyse des matières alimentaires de MM. Charles Girard et Dupré, ainsi que dans l'ouvrage de M. Rocques sur les alcools et eaux-de-vie, comprend la détermination des divers genres d'impuretés contenues dans les eaux-de-vie de vin naturelles.

Si la méthode ne peut pas prétendre à une rigueur scientifique absolue, puisque les impuretés de même nature sont dosées ensemble et exprimées par un seul chiffre, elle peut rendre au commerce tous les services désirables, parce que les résultats sont toujours absolument comparables.

Sans entrer dans le détail des procédés parfaitement décrits dans les ouvrages précités, je rappellerai seulement que, les acides, les aldéhydes et les éthers étant dosés et exprimés en

composés acétiques correspondants, les alcools supérieurs en alcool isobutylique et le furfurol en nature, la somme de ces résultats, exprimés en milligr. et rapportés à 100 cc. d'alcool absolu, constitue le *coefficient d'impuretés* de l'eau-de-vie. Lorsque ce coefficient s'abaisse au-dessous du minimum obtenu avec les eaux-de-vie pures, c'est qu'il a été ajouté de l'alcool d'industrie, dont le coefficient d'impuretés est très faible. Une simple proportion permet ensuite de calculer la quantité d'alcool ajouté, en admettant que l'eau-de-vie avait une richesse minimum.

Mais la considération de ce coefficient d'impuretés est insuffisante, et ses indications peuvent être erronées, parce que, pour une même eau-de-vie, le coefficient est variable avec l'âge ou les conditions de conservation, ce qui revient au même.

En effet, si nous examinons des eaux-de-vie de plus en plus vieilles, comme les suivantes :

Années	1896	1893	1878	1875	1860	1845	1840
Alcool 0/0	69°	65°90	61°8	61°4	47°5	49°1	52°
Impuretés en milligr. pour 100 d'alcool à 100°:							
Acides	17.4	54.6	105.9	114.0	202.1	146.7	127.0
Aldéhydes	17.1	10.5	26.0	28.9	48.1	31.4	44.0
Furfurol	2.0	1.0	1.3	1.0	1.3	0.7	1.1
Éthers	107.1	179.6	127.0	144.0	133.3	125.5	132.0
Alcools supérieurs	245.1	113.8	194.6	173.6	345.4	203.5	175.1
Coefficient d'impuretés	388.7	359.5	454.8	461.5	730.2	507.8	479.2

nous constatons que les impuretés se divisent nettement en deux groupes :

1° Les termes d'oxydation, acides et aldéhydes, qui augmentent avec l'âge ;

2° Les alcools supérieurs, les éthers et le furfurol, qui, s'ils se modifient avec l'âge, ne varient qu'en bien faible proportion, car les eaux-de-vie de cinquante ans ne diffèrent pas, sous ce rapport, des produits récents de même origine. Il faut donc admettre que l'abaissement de degré dû à l'évaporation de l'alcool est accompagné d'une réduction sensiblement proportionnelle des éthers et alcools supérieurs, sans doute par entraînement et malgré les différences de volatilité.

Mais il en résulte, au point de vue pratique, que les termes d'oxydation, acides et aldéhydes, ne doivent pas être pris en considération pour apprécier la pureté d'une eau-de-vie, tandis que les autres impuretés, sensiblement fixes, y sont, au contraire, éminemment propres.

En remplaçant donc le coefficient d'impuretés par la somme des alcools supérieurs, éthers et furfurol, qu'on peut nommer

simplement la somme *alcools éthers*, on obtient, pour les mêmes échantillons :

Années. . . .	1896	1893	1878	1875	1860	1845	1840
Somme alcools éthers . . .	354.2	294.4	322.9	318.6	480.0	329.7	308.2

Tous les échantillons d'eaux-de-vie pures, provenant de la distillation complète des vins, qu'il m'a été donné d'analyser, m'ont fourni une somme alcools éthers supérieure à 300 ou très voisine de ce nombre.

Ce chiffre de 300 peut donc servir de base au calcul de la pureté ; et, si on l'abaisse, au besoin, jusqu'à 250, j'estime que ce minimum laisse au commerce une latitude plus que suffisante, puisqu'elle correspond à une tolérance de 15 à 20 pour 100 dans le plus grand nombre des cas.

Si les produits d'oxydation ne doivent pas entrer dans les calculs destinés à apprécier la pureté d'une eau-de-vie, ils donnent des indications précieuses sur leur âge, puisqu'ils augmentent avec les années.

Nommons, en effet, *coefficient d'oxydation* la proportion d'acides et d'aldéhydes contenue dans 100 parties d'impuretés totales. Nous obtiendrons, pour les eaux-de-vie précédentes :

Années. . . .	1896	1893	1878	1875	1860	1845	1840
Coefficient d'oxydation.	8.8	18.1	28.0	30.0	34.2	35.0	36.0

Le coefficient d'oxydation varie donc de 8 à 36 pour des produits de un à cinquante ans, sans être exactement proportionnel à l'âge. Pour les eaux-de-vie de moins de vingt ans, ce coefficient ne dépasse pas 30.

Pour les eaux-de-vie mélangées et les produits du commerce désignés comme cognac, le coefficient d'oxydation s'élève bien au-dessus de cette limite, et son indication vient nettement à l'appui des conclusions déduites de la somme alcools éthers.

Enfin, le rapport alcools supérieurs-éthers, indiqué par M. Rocques, sera précieux dans l'examen des eaux-de-vie aromatisées artificiellement.

En résumé, les chiffres d'impuretés étant exprimés en milligr. et rapportés à 100 cc. d'alcool absolu, tous les échantillons d'eaux-de-vie pures que j'ai pu me procurer m'ont donné :

Un coefficient d'impuretés supérieur à 340 ;

Une somme alcools éthers très voisine de 300 ;

Un coefficient d'oxydation inférieur à 36 ;

Un rapport alcools éthers inférieur à 2.5.

Ces coefficients permettent de reconnaître : 1° si une eau-de-vie est pure et quel est son âge approximatif ; 2° dans le cas de mélange, quelle est la proportion d'alcool ajoutée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse électrolytique du cuivre industriel. — M. HOLLARD (*Comptes rendus*, décembre 1896, p. 1003 et 1063). — La méthode d'analyse de l'auteur permet de doser avec exactitude la teneur en cuivre et les minimes quantités d'impuretés qui accompagnent ce métal. Les appareils d'électrolyse se composent d'un tronc de cône en platine ayant, pour diamètre supérieur, 18 mm., pour diamètre inférieur, 45 mm., et pour génératrice, 63 mm.; l'autre électrode est formée d'une spirale de platine fixée sur un pied; les vases en verre contenant les électrolytes sont cylindriques et ont un diamètre inférieur de 6 mm. 5 environ.

Pratique de l'analyse. — *Dosage du cuivre.* — 10 gr. de cuivre en copeaux, débarrassés, par l'aimant, du fer provenant de l'outil, sont placés dans un verre de Bohême de 350 cc. environ; on les immerge dans une petite quantité d'eau, et on ajoute 15 cc. de SO^4H^2, puis 40 cc. d'AzO^3H. Le vase est recouvert d'un entonnoir reposant à l'intérieur, de manière à obtenir, avec quelques gouttes d'eau, un joint hydraulique parfait. Certains cuivres bruts, riches en antimoine, laissent un résidu formé de composés oxygénés d'antimoine; s'il est abondant, on le sépare par filtration de la dissolution du cuivre. Dans celle-ci, étendue à 350 cc. environ, on plonge les électrodes de platine, la spirale communiquant avec le pôle + et le cône avec le pôle — d'une batterie; la distance séparant le bord inférieur du cône du pied de la spirale doit être d'environ 6 mm.; le cône plonge complètement dans la dissolution, que l'on soumet à un courant d'une intensité de 0 amp. 30.

Lorsque la solution est décolorée, on vérifie qu'elle ne contient plus de cuivre, en ajoutant de l'ammoniaque à une petite quantité; s'il ne se produit aucune coloration bleue, l'électrolyse est terminée, et on arrête le courant quelques heures après. Dans ces conditions, l'électrolyse demande deux à trois jours et fournit un dépôt très adhérent. Sans interrompre le courant, les électrodes sont retirées rapidement du liquide et plongées dans l'eau distillée. Le cône, retiré de l'eau distillée, est lavé dans l'alcool concentré et séché à l'étuve à 90 degrés pendant dix minutes; on le pèse ensuite. On obtient ainsi le poids du *cuivre*, plus celui de l'*argent*, qui se dépose intégralement avec le cuivre en solution nitro-sulfurique. Si l'échantillon à analyser contient du plomb, une partie seulement se dépose sur la spirale à l'état de bioxyde, l'autre reste en solution.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — La liqueur, dont on a séparé le cuivre par l'électrolyse, est évaporée au bain-marie,

jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes de SO^4H^2. Après refroidissement, on reprend par 2 cc. d'H Cl additionnés d'eau et on chauffe légèrement pour tout dissoudre. La dissolution, mesurant environ 200 cc., est portée à 70-75 degrés, puis soumise à un courant d'hydrogène sulfuré. Après vingt-quatre heures de repos, on recueille, sur un filtre, le précipité contenant l'arsenic, l'antimoine et le reste du plomb non déposé pendant l'électrolyse; la liqueur contient le fer, le nickel et le cobalt. Les sulfures insolubles sont lavés avec une solution d'acide sulfhydrique, puis traités par le sulfhydrate d'ammonium. On filtre, et la solution contenant l'arsenic et l'antimoine est évaporée à sec au bain-marie; le résidu est chauffé avec H Cl étendu et du chlorate de potasse. Quand l'odeur des composés chlorés a disparu, on ajoute de l'acide tartrique et de l'ammoniaque; on filtre et on précipite l'arsenic par la mixture magnésienne. Le précipité est redissous dans H Cl, reprécipité par l'ammoniaque et pesé. Le liquide ammoniacal, contenant tout l'antimoine, est rendu acide par H Cl, puis traité par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure, recueilli et lavé, est dissous dans une solution concentrée de sulfure de sodium ($D = 1.2$). La solution additionnée de 5 cc. de soude à 12.5 pour 100, pour un volume de 70-80 cc., est soumise à l'action d'un courant de 0 amp. 18. Au bout de douze heures, le dépôt d'antimoine est complet; on le lave à l'eau et à l'alcool; on le sèche et on le pèse.

Dosage du nickel et du cobalt par électrolyse et du fer par le permanganate. — Le liquide, débarrassé du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine, est chauffé pour éliminer l'hydrogène sulfuré; le fer est peroxydé par $Az O^3 H$, à ébullition, et la solution est évaporée à sec au bain-marie; après refroidissement, on dissout le résidu dans l'eau; on neutralise la liqueur par l'ammoniaque; on en ajoute un léger excès, pour précipiter le fer, et on fait bouillir. Le peroxyde est recueilli, redissous et reprécipité, de manière à le débarrasser des oxydes de nickel et de cobalt entraînés; le fer est ensuite dosé volumétriquement par le permanganate de potasse.

Les liqueurs réunies, contenant le nickel et le cobalt, sont additionnées d'ammoniaque et de SO^4H^2, de façon à contenir, pour 100 cc. de liquide, 8 à 11 cc. d'ammoniaque combinée à SO^4H^2 et 12 à 20 cc. d'ammoniaque libre. On fait passer dans cette solution un courant de 0 amp. 48. Après douze heures, on lave et sèche le cône comme précédemment. On sépare ensuite le nickel et le cobalt par une des méthodes connues.

Dosage de l'argent. — Suivant la teneur présumée en argent, on dissout, dans $Az O^3 H$, soit le cuivre déposé électrolytiquement, soit une nouvelle prise de 10 à 50 gr. de cuivre. On précipite

l'argent à l'état de chlorure; on le redissout dans l'ammoniaque, et on le reprécipite par $Az\,O^3\,H$. Le chlorure d'argent, recueilli et lavé, est dissous dans le cyanure de potassium à 2 pour 100, et la solution est soumise à un courant de 0 amp. 025 à 0 amp. 035; la précipitation est complète après douze heures.

Dosage du plomb. — Une nouvelle prise de 10 gr. de cuivre est attaquée par $Az\,O^3\,H$ étendu; la liqueur, amenée à 350 cc., est soumise à l'électrolyse sous un courant de 0 amp. 3, le cône de platine au pôle +, la spirale au pôle —. Après douze heures, le plomb est intégralement déposé sur le cône à l'état de bioxyde hydraté; on plonge le cône dans l'eau distillée, et on le sèche une demi-heure à 120 degrés à l'étuve; le poids du bioxyde trouvé × 0.866 donne le poids de plomb métallique.

Dosage du soufre. — 5 à 20 gr. de cuivre sont attaqués par l'eau régale nitrique, et le soufre est dosé, dans la liqueur, par les méthodes connues.

X. R.

Dosage du phosphore dans les cendres de houille. — M. L. CAMPREDON (*Comptes rendus*, décembre 1896, p. 1001). Tous les auteurs conseillent de doser le phosphore sur les cendres et non sur le combustible lui-même; mais leur opinion diffère quant au mode d'attaque. Des essais comparatifs sur les cendres de houille de provenance anglaise ont été faits en attaquant successivement les cendres de houille par H Cl et par fusion avec un carbonate alcalin.

1° *Attaque par* H Cl. — 0 gr. 60 ou 1 gr. 20 de cendres, finement pulvérisées, sont attaquées dans un ballon par 30 à 40 cc. d'H Cl; on chauffe au bain-marie pendant quinze à vingt heures. Après avoir évaporé à sec pour insolubiliser la silice, on reprend par quelques cc. d'un volume égal d'H Cl et $Az\,O^3H$; on chauffe; on ajoute 5 cc. d'$Az\,O^3H$ pour chasser HCl. On étend d'eau; on complète à 60 ou 120 cc.; on filtre, et 50 ou 100 cc. de liqueur sont neutralisés par l'ammoniaque et précipités par addition de 20 à 30 cc. de liqueur molybdique, après avoir acidifié par $Az\,O^3H$. Après un repos de deux ou trois heures vers 30 ou 40 degrés, le précipité de phosphomolybdate est recueilli sur un double filtre taré; on sèche à 105 degrés et on pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0.0163, donne le poids de phosphore.

2° *Fusion avec les carbonates alcalins.* — On fond le résidu de l'attaque précédente avec 3 gr. d'un mélange à poids égal de carbonate de soude et de carbonate de potasse; on maintient la fusion pendant dix à quinze minutes. La masse refroidie est reprise par H Cl dilué; la liqueur est évaporée à sec en présence d'un excès d'H Cl pour insolubiliser la silice; on reprend et continue comme dans le premier cas.

Les essais effectués par l'auteur, d'après ces méthodes, ont fourni les résultats suivants :

PHOSPHORE p. 100.

		Dans le produit de l'attaque par H Cl.	Dans le résidu de l'attaque par H Cl (traité par fusion au carbonate).	Total.	Phosphore non dissous par H Cl p. 100 de la teneur totale.	Moyenne.
Cendres de houille.	N° 1	0.033	0.007	0.040	17.5	10.98 p. 100 de la teneur totale.
	2	0.101	0.013	0.114	11.4	
	3	0.294	0.014	0.310	4.5	
	4	0.548	0.092	0.640	14.3	
	5	0.994	0.078	1.072	7.2	
Cendres de houille surchauffées	1 *bis*	0.029	0.013	0.042	30.9	23.04
	2	0.083	0.026	0.109	23.8	
	3	0.254	0.046	0.300	15.3	
	4	0.462	0.186	0.648	28.7	
	5	0.920	0.183	1.103	16.5	
Cendres de coke.	6	0.148	0.023	0.171	13.4	15.74
	7	0.207	0.028	0.235	11.9	
	8	0.179	0.044	0.223	19.7	
	9	0.209	0.019	0.223	8.4	
	10	1.130	0.044	0.174	25.3	

Conclusions. — L'attaque des cendres de houille par HCl est donc insuffisante pour dissoudre la totalité du phosphore ; les résultats sont d'autant plus faibles que les cendres ont été chauffées davantage. Les dosages précis ne peuvent donc être obtenus que par la fusion avec les carbonates alcalins. X. R.

Présence du lévulose dans les fruits du Phœnix melanocarpa. — M. Aimé Girard (*Comptes rendus* du 9 novembre 1896, p. 720). — L'auteur cite le cas remarquable d'un palmier-dattier, provenant de Bordighera et actuellement à Nice, qui, depuis 1893, produit, chaque année, une douzaine de régimes de dattes comestibles et sucrées, mûrissant dès le mois d'avril.

Ce palmier a reçu le nom de *Phœnix melanocarpa* à cause de la couleur noire de ses fruits; ceux-ci ont la forme d'une olive, mesurent environ 4 cent. de long et ont un poids moyen de 8 gr. L'auteur a cherché à en établir la composition et a fait porter son analyse sur la pulpe, séparée de la peau et du noyau. Cette pulpe, broyée avec son poids d'eau distillée et pressée à travers une toile fine, a donné un jus dont la densité était 1.240 à 15 degrés. Avant d'établir la richesse saccharine de ce jus, il était intéressant de connaître la nature du sucre; tandis que la

saccharose et le sucre inverti constituent, en général, la matière sucrée des dattes, celle des fruits du *Phœnix melanocarpa* ne paraît être constituée que par du lévulose. Ce sucre accuse, en effet, une déviation à gauche de 110 degrés pour une solution contenant 24.65 pour 100. Ayant déterminé le pouvoir réducteur du lévulose pur sur la liqueur de Fehling et ayant soumis à l'action de la même liqueur le jus sucré provenant des dattes, l'auteur a trouvé des poids identiques de cuivre avant et après inversion par le procédé Clerget, ce qui permet de conclure à l'absence de la saccharose et de tout autre sucre inversible. D'autre part, il a été impossible de reconnaître ni acides, ni composés tanniques dans la composition de la pulpe; ces faits, ainsi que l'abondance de la pectine, expliquent la saveur douce et moelleuse des fruits du *Phœnix melanocarpa*, dont la composition est résumée dans le tableau suivant :

PARTIE NON COMESTIBLE.			
Peaux à 37.23 pour 100 d'eau		7.65	20.75
Noyaux à 29.81 pour 100 d'eau		13 10	
PARTIE COMESTIBLE (pulpe).			
Eau			34.77
Matières solubles	Lévulose	31.08	39.80
	Acides	néant	
	Tannins et analogues	néant	
	Matières azotées	0.60	
	Pectine	1.72	
	Matières organ. inconnues	5.63	
	— minérales	0.77	
Matières insolubles	Ligneux cellulosique	4.29	4.68
	— azoté	0.36	
	Matières minérales	0.03	
			100.00

X. R.

Note sur le dosage du sucre interverti. — M. A. LEYS (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1er décembre 1896, p. 488). — Dans le dosage du sucre interverti par les acides, au moyen de la liqueur de Fehling, le précipité d'oxyde cuivreux qui se forme prend une teinte plus ou moins jaune, et la liqueur garde un aspect laiteux, même si l'on prolonge l'ébullition. Par le repos, la liqueur ne s'éclaircit pas, et il est impossible d'apprécier la fin de l'opération. L'auteur a reconnu que ce trouble caractéristique est dû à la forte acidité du milieu sucré, inconvénient qui peut être évité en saturant au préalable cette acidité.

La saturation de l'acide, produite en même temps que la réduction de l'oxyde cuivrique, lorsque chaque goutte de solution

sucrée tombe dans la liqueur de Fehling, a pour résultat de modifier la constitution physique du précipité d'oxyde cuivreux, qui prend alors une forme plus ou moins spongieuse.

L'auteur conseille d'opérer de la façon suivante : 50 cc. de solution de saccharose sont intervertis à chaud par 2 à 3 cc. d'HCl ; après refroidissement, l'alcalinité franche est rétablie par la potasse caustique, et le volume complété à 55 cc.

Pour l'inversion des vins décolorés par le noir animal, l'alcalinité ne peut être obtenue à cause de la précipitation des phosphates ; on se contente alors de conserver une légère acidité correspondante à celle des vins. On procède de la manière suivante :

A 50 cc. de vin, on ajoute 2 cc. 5 d'H Cl, afin d'intervertir, puis, après refroidissement, on ajoute 2 cc. 5 d'une solution alcaline équivalente à H Cl, et on complète 55 cc.

En saturant ainsi l'acidité de la liqueur avant d'opérer la réduction de la liqueur de Fehling, le précipité d'oxydule se forme toujours bien. X. R.

Dosage de la caséine dans le lait de femme. — M. BAUDRAN (*Bulletin du Syndicat des pharmaciens de l'Oise*, 1896, n° 13.) — Étant donné que les diverses substances employées pour la séparation de la caséine du lait de femme ne donnent pas de résultats satisfaisants, M. Baudran propose de se servir, pour cette séparation, d'une solution d'acide trichloracétique au tiers, et il recommande de s'assurer préalablement que cet acide est bien de l'acide trichloracétique. Cette vérification se fait en pesant très exactement un poids donné d'acide trichloracétique, qu'on dissout dans une certaine quantité d'eau ; on titre ensuite la solution à l'aide d'une liqueur de soude décinormale, en présence de la phénolphtaléine ; un simple calcul permet de trouver le poids moléculaire de l'acide examiné.

Le procédé opératoire de M. Baudran est le suivant : on prend 10 cc. de lait ; après avoir séparé le beurre par le procédé Adam, on a une solution aqueuse contenant la caséine, le lactose et les sels. Cette solution est traitée par 5 cc. de solution trichloracétique ; on fait bouillir ; on filtre sur un double filtre taré ; il est à remarquer que la liqueur et la caséine présentent une teinte violet rougeâtre ; il n'y a pas lieu de s'en préoccuper. On lave la caséine avec 50 cc. d'eau distillée acidifiée avec 2 cc. de solution d'acide trichloracétique ; on sépare les deux filtres, qu'on sèche en les pressant entre deux feuilles de papier à filtrer, et on les porte à l'étuve à 110 degrés, jusqu'à poids constant.

M. Baudran s'est assuré que la solution de laquelle il avait

précipité la caséine par ce procédé ne donnait plus aucun précipité ni avec l'alcool, ni avec les réactifs de Méhu, de Tanret et d'Esbach ; donc, elle ne contenait plus de matières albuminoïdes.

Pour le dosage du lactose, l'acide trichloracétique empêche de le faire au moyen de la liqueur de Fehling ; on est donc obligé de décomposer l'acide trichloracétique ; M. Baudran opère cette décomposition en le transformant en acide acétique et chloroforme sous l'influence de l'hydrogène naissant, qu'il produit en faisant bouillir le liquide privé de caséine avec quelques lames d'aluminium. La transformation de l'acide trichloracétique est achevée au bout de deux heures ; on chauffe alors de nouveau, après avoir filtré, afin de chasser le chloroforme, et la liqueur refroidie est prête pour le dosage au moyen de la liqueur de Fehling.

Dosage des acides lactique et succinique libres dans les vins. — M. A. MULLER (*Bull. Soc. Chim.*, décembre 1896, p. 1203). — On dose ordinairement l'acide succinique dans un vin en prenant le titre acidimétrique de la solution éthérée provenant de l'épuisement du résidu d'un certain volume de vin évaporé dans le vide. Or, la majeure partie de l'acide lactique reste dans la solution éthérée, et le titre trouvé représente la somme des acides succinique et lactique contenus dans la solution.

L'auteur a cherché à vérifier le degré d'exactitude atteint en épuisant le résidu sec d'un vin par l'éther absolu et séparant les acides lactique et succinique en se basant sur l'insolubilité du succinate de baryum dans l'alcool à 80-83 pour 100.

50 cc. de vin, additionnés de quantités connues d'acides lactique et succinique et de 10 gr. de sable quartzeux, furent soumis à l'évaporation dans le vide sur SO^4H^2, et le résidu séché pendant trois jours dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Le résidu sec, détaché de la capsule, fut trituré une dizaine de fois en présence d'éther, et le liquide d'épuisement fut filtré dans le ballon devant servir à l'épuisement ultérieur à l'appareil à reflux ; cet épuisement dura sept heures. La masse, triturée de nouveau avec de l'éther, fut épuisée à chaud pendant six heures. Après distillation du liquide éthéré, le résidu fut repris par l'eau et titré à chaud par une liqueur de baryte en présence de la phénolphtaléine. Le liquide neutre fut évaporé à sec au bain-marie, et le résidu, dissous dans 5 cc. d'eau chaude, fut additionné de 25 cc. d'alcool absolu ; après filtration, le baryum fut dosé à l'état de sulfate dans le liquide filtré et le résidu insoluble. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

Mélanges analysés	Titre en SO^4H^2 du résidu du liquide éthéré	Poids de $BaSO^4$ correspondant à l'acide lactique	Poids de $BaSO^4$ correspondant à l'acide succinique	Acidité en SO^4H^2 due à l'acide lactique	Acidité en SO^4H^2 due à l'acide succinique	Acidité totale
I. Vin normal plus 0.1502 d'acide lactique et 0.0967 d'acide succinique.....	0.1477	0.1591	0.1950	0.0669	0.0820	0.1489
II. Vin normal plus 0.2000 d'acide lactique et 0.1530 d'acide succinique.....	0.2440	0.2608	0.3223	0.1097	0.1356	0.2453
III. Vin normal plus 0.2704 d'acide lactique et 0.1728 d'acide succinique.....	0.2840	0.3130	0.3688	0.1316	0.1551	0.2867

On peut en déduire les quantités d'acides lactique et succinique. mais les nombres obtenus ne représentent pas les poids réels de ces acides ; en effet, le vin soumis aux essais contenant 0 gr. 715 d'acide succinique et 1 gr. 413 d'acide lactique, les nombres suivants ont été obtenus :

Mélanges analysés contenant 50 cc. de vin	Acide lactique contenu dans le mélange	Acide lactique trouvé	Acide succinique contenu dans le mélange	Acide succinique trouvé
I.....................	0.2209	0.1229	0.1324	0.0988
II.....................	0.2707	0.2015	0.1887	0.1632
III.....................	0.3411	0.2418	0.2085	0.1868

Les différences observées sont dues à la volatilisation partielle de l'acide lactique, même à la température ordinaire, volatilisation qui a lieu pendant la dessiccation dans le vide. Les poids d'acide succinique déduits des précipités barytiques insolubles dans l'alcool ne représentent pas non plus la teneur réelle des liquides analysés ; cependant, ces différences sont moindres que pour l'acide lactique. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse de l'aluminium. — M. JAMES OTIS HANDY (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1896, page 766). — L'aluminium fabriqué actuellement avec les meilleurs minerais contient de : 99 à 99.9 pour 100 d'aluminium; 0.3 à 0.05 pour 100 de silicium; 0.50 à 0.0 pour 100 de cuivre; 0.20 à 0.0 pour 100 de fer.

Le carbone s'y trouve aussi quelquefois.

Les aluminiums de second titre contiennent 96 à 98 pour 100 d'aluminium, le reste étant constitué par du silicium et du fer. A côté des analyses d'aluminium métallique, il y a l'analyse de

ses alliages avec le cuivre, le nickel, le manganèse, le chrome, le tungstène, le zinc et le titane, l'analyse des soudures d'aluminium, contenant de l'étain, du zinc, du phosphore. L'analyse de ces alliages et de ces soudures sera traitée ultérieurement.

Analyse de l'aluminium commercial (95 à 99.9 pour 100 de pureté). — HCl à 33 pour 100 dissout rapidement l'aluminium ; SO^4H^2 à 25 pour 100 le dissout complètement après une longue ébullition.

Un dissolvant très employé est le mélange acide suivant :

100 cc. d'acide azotique (D = 1.42);
300 cc. d'acide chlorhydrique (D=1.20);
600 cc. d'acide sulfurique à 25 pour 100.

Ce mélange est oxydant et prévient les pertes du silicium combiné, qui se dégage à l'état d'hydrogène silicié.

Une solution de soude caustique à 33 pour 100 est aussi employée comme dissolvant, lorsqu'on désire séparer de suite les impuretés métalliques de la totalité de l'aluminium. Une solution moins concentrée opère moins complètement et plus difficilement. Dans la pratique, 15 cc. de solution de soude suffisent pour 1 gr. d'aluminium.

Dosage du silicium, du fer et du cuivre dans l'aluminium commercial. — On dissout 1 gr. de copeaux d'aluminium dans une capsule de 250 cc. à l'aide de 30 cc. du mélange acide ci-dessus. Si les copeaux sont minces, il vaut mieux en ajouter d'abord seulement 15 cc. On recouvre avec un large verre de montre, pour empêcher les pertes qu'amènerait un dégagement trop tumultueux. On chauffe doucement; on évapore rapidement jusqu'à dégagement d'abondantes fumées sulfuriques, et on continue de chauffer pendant cinq minutes.

Il faut éviter à ce moment les projections dues au sulfate d'alumine. On enlève alors la capsule, et on ajoute 75 à 100 cc. d'eau et 10 cc. de SO^4H^2 à 25 pour 100; on broie le résidu dans la capsule avec une forte baguette de verre. On fait ensuite bouillir jusqu'à dissolution complète du sulfate d'alumine. On ajoute alors 1 gr. de zinc pur en poudre, qu'on verse au milieu du liquide, car, sur les parois de la capsule, il adhère parfois très fortement. On maintient la capsule à 60 à 70 degrés, jusqu'à ce que le zinc soit dissous, laissant le fer réduit et le cuivre précipité. On filtre et on lave avec de l'eau chaude. On refroidit et on titre le filtrat au permanganate de potassium. On place un nouveau récipient sous l'entonnoir, et on traite le résidu, deux fois de suite, avec de l'eau chaude contenant 15 pour 100 de AzO^3H; on lave à l'eau, et, dans la solution ainsi obtenue, on titre le cuivre avec une solution titrée de cyanure

de potassium, après addition de solution saturée de carbonate de soude, jusqu'à redissolution du carbonate de cuivre précipité. La solution de cyanure est titrée avec une liqueur de cuivre de composition connue.

Le résidu de silicium et de silice est calciné dans un creuset et fondu avec 1 gr. de carbonate de soude chimiquement pur. On dissout la masse fondue dans 15 cc. d'eau et on ajoute 25 cc. de SO^4H^2 à 25 pour 100. La dissolution a lieu rapidement; on évapore pendant cinq minutes, jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir; on ajoute 75 cc. d'eau et on fait bouillir. On filtre, et on lave. On calcine et on pèse la silice. On traite ensuite avec de l'acide fluorhydrique et une goutte de SO^4H^2. On évapore; on calcine et on pèse. La perte de poids donne la quantité de silice, qu'on transforme par le calcul en silicium.

Dosage du silicium cristallisé. — On dissout 1 gr. d'aluminium dans 30 cc. de HCl à 33 pour 100 dans une capsule de platine; on ajoute environ 2 cc. d'acide fluorhydrique; on agite et on filtre sur un filtre de 9 cent. placé dans un entonnoir dont l'intérieur est entièrement revêtu d'une couche mince de paraffine. On lave à l'eau et on calcine dans un creuset de platine. On fond ensuite avec 1 gr. de carbonate de soude; on dissout dans 15 cc. d'eau dans une capsule. On ajoute 20 cc. de SO^4H^2 à 25 pour 100. On lave le creuset; on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches; après refroidissement, on ajoute 75 cc. d'eau; on fait bouillir, et on filtre la silice. On lave; on calcine, et on pèse. On calcule en silicium.

Dosage du sodium. — On dissout 1 gr. de copeaux dans 50 cc. de AzO^3H ($D = 1.39$) additionné d'une quantité suffisante de HCl. On fait bouillir pour chasser entièrement HCl. On transvase la solution dans une grande capsule de platine, et on évapore à sec. On chauffe sur un Bunsen, jusqu'à non-dégagement de vapeurs nitriques. On écrase le résidu, qu'on mélange, par broyage, avec 1 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque chimiquement pur et 8 gr. de carbonate de chaux chimiquement pur.

On chauffe le mélange dans un grand creuset de platine couvert, la flamme du Bunsen, pendant le premier quart d'heure, ne touchant que le fond du creuset; on porte ensuite le creuset entier au rouge vif pendant quarante-cinq minutes. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau chaude, en quantité juste nécessaire pour la rendre friable. On la pulvérise dans un mortier et on épuise par l'eau chaude. On filtre; on lave soigneusement, et on traite le filtrat par un léger excès de solution saturée de carbonate d'ammoniaque. On agite. Il se forme un précipité de carbonate de chaux qui, au bout de quelques minutes,

devient cristallin. On filtre dans une capsule de platine; on évapore le filtrat au bain-marie à siccité. On chauffe pour chasser les sels ammoniacaux. On dissout le résidu dans un peu d'eau, et on ajoute quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque. S'il y a un précipité, on ajoute assez de carbonate pour précipiter le reste de la chaux. On agite; on laisse reposer dix minutes; on filtre; on évapore; on calcine légèrement, et on pèse le chlorure de sodium. On déduit de ce chiffre la quantité de chlorure de sodium trouvé dans une expérience à blanc. On a alors $NaCl \times 0.39316 = Na$.

La capsule de platine, après évaporation au bain-marie, peut être chauffée sur un carton d'amiante avant la calcination directe. On a trouvé jusqu'à 0.20 pour 100 de sodium.

Dosage du carbone (méthode Moissan modifiée). — On triture 2 gr. de copeaux dans un mortier avec 10 à 15 gr. de bichlorure de mercure pulvérisé et dissous ou partiellement dissous dans environ 15 cc. d'eau. La réaction a lieu assez rapidement. On obtient un résidu gris, lourd. On évapore à siccité, au bain-marie. Le résidu sec est chauffé dans un courant d'hydrogène pour chasser les composés mercuriques. Le résidu, placé dans une nacelle, est porté dans un tube à combustion et chauffé comme pour la détermination du carbone dans l'acier.

L'acide carbonique est transformé en carbonate de baryum, et l'excès de baryte caustique est dosé par un acide titré.

Dosage de l'azote. — La résistance de l'aluminium contenant de l'azote est plus faible. La méthode suivie est celle de Moissan (*C. R.*, 119, 12).

Dosage de l'aluminium. — On dissout 1 gr. de métal dans 30 cc. d'HCl à 33 pour 100 et on évapore à sec. On redissout, à l'ébullition, avec 10 cc. d'HCl concentré et 75 cc. d'eau. On dilue à 250 cc. et on fait passer à saturation un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre et on fait bouillir. On peroxyde par 1 cc. de AzO^3H et on fait bouillir pendant dix minutes. On refroidit et on complète à 500 cc. On prélève 50 cc. de la solution et on dilue à 250 cc.; on chauffe à l'ébullition; on ajoute de l'ammoniaque et on fait bouillir vingt minutes. On laisse reposer; on filtre et on lave soigneusement à l'eau chaude. On calcine dans un creuset de platine et on pèse après refroidissement. M. Moissan précipite l'alumine par le sulfate d'ammonium (1). P. T.

Dosage de l'acide phosphorique. — M. PFEIFFER (*Landw. Versuchstation*, 1896, p. 357). — En analysant un même produit, l'auteur a trouvé, par précipitation en solution dans HCl,

(1) *Comptes Rendus*, 9 décembre 1895, p. 850.

31.10 pour 100 d'acide phosphorique, et, dans une solution dans l'eau régale, 32.91 pour 100. En traitant la liqueur chlorhydrique par AzO^3H, la teneur s'élève à 32.51 pour 100. Il en résulte que l'acide phosphorique était contenu sous une forme soluble dans HCl, mais transformable par ébullition avec AzO^3H et précipitable ensuite par la mixture magnésienne. La cause de cette différence provient de l'existence de pyro et métaphosphate. L'auteur a constaté que ces phosphates, par ébullition avec HCl, ne se transforment qu'incomplètement en orthophosphates et que, pour arriver à ce but, il est nécessaire d'ajouter de l'AzO^3H. On doit donc, avant la précipitation, faire bouillir avec de l'eau régale. C. F.

Composition d'un sable pétrolifère sulfureux. — M. A. P. LIDOVE (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 110). — Ce sable provenait de Balaxanax. L'examen microscopique montra que les grains étaient formés de cristaux de quartz agglomérés par une substance amorphe. Chauffé, ce sable dégageait de l'acide sulfureux et charbonnait en se boursouflant.

Traité par l'eau à l'ébullition, le sable a perdu 1.39 pour 100 de son poids ; par l'éther, 0.68 pour 100 seulement.

L'analyse quantitative de ce sable a donné les résultats suivants :

Poids spécifique à 16 degrés = 2.975.

Eau et matières volatiles à 100 degrés = 0.12 pour 100.

Le sable sec contenait :

Carbone des matières organiques..	1.34	pour 100
Hydrogène — —	0.24	—
Azote — —	0.03	—
Soufre (moyenne de deux déterminations).	21.40	—
Acide sulfurique	1.50	—
— phosphorique.	0.91	—
— carbonique.	0.74	—
Chlore.	0.69	—
Fer combiné au soufre	18.70	—
Peroxyde de fer	0.72	—
Alumine.	1.85	—
Chaux.	1.95	—
Magnésie.	0.21	—
Silice	50.06	—
Traces d'alcalis.		

Comme on le voit par l'analyse ci-dessus, ce sable a bien une physionomie spéciale. La silice et le sulfure de fer y dominent,

mais la présence d'azote et de quantités notables de phosphore et de matières organiques, incomplètement solubles dans l'éther, le différencie des sables ordinaires pétrolifères.

Dans la pensée de l'auteur, cette composition vient à l'appui des idées d'Eugler sur l'origine des pétroles, qu'il considère comme le produit des métamorphoses profondes subies par les faunes des époques géologiques. F. S.

Dosage de l'alcool dans les essences et parfums. — M. R. HEFELMANN (*Pharm. Centralhalle*, 1896, p. 815). L'auteur recommande le procédé suivant :

On mesure 25 cc. d'essence à 15 degrés, qu'on place dans un entonnoir à séparation avec 25 cc. d'eau à 15 degrés ; on agite fortement et on ajoute 50 cc. d'éther de pétrole ; on agite de nouveau, pendant environ cinq minutes ; puis, on abandonne au repos pendant cinq heures ; les couches des deux liquides se séparent ; on décante la couche inférieure et on en prélève 40 cc. à 15 degrés. Cette solution n'est autre chose que de l'alcool dilué contenu primitivement dans l'essence ; on ajoute 20 cc. d'eau à ces 40 cc., et on les distille jusqu'à ce qu'il ait passé 48 cc. de liquide, qu'on recueille dans un ballon jaugé de 50 cc. On complète à 50 cc. à la température de 15 degrés, et on détermine la densité par la méthode picnométrique, ou au moyen d'une balance hydrostatique. Si l'on veut employer l'alcoomètre, il faut partir d'une quantité double. De la quantité d'alcool trouvée, on calcule la teneur en alcool de l'essence examinée.

Le distillat alcoolique ne possède qu'une très faible odeur parfumée et ne se trouble pas par l'addition de 5 à 10 volumes d'eau ; tout au plus se produit-il une légère opalescence. Les essences qui contiennent plus de 60 à 70 gr. d'alcool par litre doivent être étendues, avant l'agitation avec l'éther de pétrole, de façon à les ramener seulement à 40-60 d'alcool pour 100.

C. F.

Recherche et dosage des métaux dans les huiles grasses. — MM. FRÉSÉNIUS et SCHATTENFROH (*Pharm. Centralhalle*, 1896, p. 677). — Dans le cas d'oxydes métalliques difficilement réductibles, on peut calciner l'huile directement ; on peut aussi agiter avec un acide étendu ou séparer directement le sulfure métallique ou le sulfate.

Pour le cuivre, par exemple, on traite l'huile par trois fois son poids d'éther ; on agite avec l'acide azotique étendu et on laisse la couche aqueuse se séparer ; on l'évapore à sec ; on reprend par l'eau et, après acidification par HCl, on précipite par un courant

d'hydrogène sulfuré. On calcine le sulfure de cuivre pour le transformer en oxyde.

Pour précipiter directement le cuivre, on dissout l'huile dans quatre fois son poids d'éther; on acidule et on fait passer le courant de H^2S; après repos, on filtre; on lave finalement le sulfure de cuivre avec de l'éther et on calcine.

Pour doser le zinc, le plus simple est d'agiter l'huile avec HCl étendu et d'évaporer avec l'oxyde de mercure. La séparation directe du zinc à l'état de sulfure n'est pas à recommander, à cause de la difficulté de filtrer le sulfure. Il faut, au contraire, opérer sur les cendres reprises par l'eau acidulée.

Pour le dosage de l'aluminium, on traite l'huile par AzO^3H; on évapore la solution acide; on calcine et on pèse directement l'alumine.

Le plomb peut être dosé aussi bien par agitation avec AzO^3H que par précipitation directe à l'état de sulfure. On peut aussi traiter par SO^4H^2 la solution de l'huile dans l'éther, ce qui précipite le plomb à l'état de sulfate. Le dosage, après calcination, fournit, par suite de volatilisation du métal réduit partiellement, des résultats trop faibles.

Le fer peut être précipité directement par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou séparé par agitation de l'huile avec HCl ou AzO^3H.

C. F.

L'alcool dans l'analyse volumétrique. — M. LYMAN F. KEBLER (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1896, p. 667). — Les expériences de l'auteur démontrent que l'alcool commercial, employé dans certains dosages volumétriques, comme dissolvant, fausse presque toujours les résultats obtenus. Seul, l'alcool à 15 pour 100 ne paraît pas les affecter.

L'auteur s'est servi, dans ces essais, d'alcool commercial incolore, inodore, d'une densité de 0.8179 à 15 degrés et des indicateurs suivants : bois du Brésil, cochenille, hématoxyline, fluorescéine, lacmoïde, tournesol, orangé de méthyle, tropéoline 00, phénolphtaléine et acide rosolique. Une solution alcaline normale au 1/50 fut employée pour cette étude, concurremment avec une solution de SO^4H^2 au 1/10. Chacun des indicateurs fut essayé tour à tour, en présence de l'eau, de l'alcool commercial à 47 pour 100, de l'alcool à 94.5 pour 100 et d'alcool pur préparé par l'auteur, par traitements successifs de l'alcool industriel, par la potasse, l'acide tartrique et le nitrate d'argent, avec distillations ultérieures.

D'après les résultats obtenus, dans ces diverses expériences, les erreurs constatées sont dues aux impuretés de l'alcool com-

mercial, car les chiffres trouvés avec l'alcool pur correspondent absolument avec ceux obtenus en présence d'eau pure.

La moyenne des impuretés est presque égale à 1 cc. 8 de solution alcaline au 1/50 par 50 cc. d'alcool commercial.

L'alcool pur n'altère donc pas l'exactitude des résultats de l'analyse volumétrique (excepté dans le cas où l'on emploie le méthylorange ou la tropéoline 00), tandis que l'alcool commercial, qui peut amener de notables erreurs, doit être entièrement rejeté. P. T.

Dosage de la triméthylamine en présence de l'ammoniaque. — M. Hermann FLECK (*Journ. of. Amer. Chem.. Soc.*, 1896, p. 670). — L'auteur, après avoir exposé les différentes méthodes de séparation de la triméthylamine et de l'ammoniaque, conseille le procédé suivant, comme donnant d'excellents résultats :

Méthode opératoire. — Le mélange de chlorures est extrait à plusieurs reprises, par un volume total d'environ 5 à 6 fois leur propre volume d'alcool absolu bouillant. Le dissolvant est en suite chassé par distillation, dans un ballon de 750 cc. On ajoute ensuite un excès de soude caustique au résidu, et on porte le tout à l'ébullition. Les gaz sont condensés dans une grande quantité d'eau. On ajoute ensuite au liquide de condensation du tournesol, et on neutralise exactement par SO^4H^2. Le liquide, évaporé à sec, est repris par 1 litre d'alcool absolu froid, dans lequel le sulfate de triméthylamine se dissout.

L'alcool est ensuite chassé, et le résidu, constitué par du sulfate de triméthylamine pur, est placé dans une capsule tarée, séché et pesé.

Le résidu du traitement par l'alcool froid ne doit posséder aucune odeur de poisson, lorsqu'il est traité par un alcali.

La pureté des cristaux peut être contrôlée en les transformant en sel double de platine et de triméthylamine et en dosant le platine dans les cristaux octaédriques obtenus. P. T

Recherche et dosage de l'acétone dans l'urine. — M. L. WILLEN (*Schw. Wochens. f. Chem. und. Pharm.*, 1896, p. 434). — La plupart des auteurs basent leur recherche de l'acétone dans l'urine, soit sur la coloration rouge brun que donne le perchlorure de fer en présence d'urine contenant de l'acétone, soit sur la coloration rouge pourpre obtenue en ajoutant à quelques cc. d'urine une solution de nitroprussiate de soude et un peu de potasse caustique, puis saturant par l'acide acétique. Ces réactions sont peu sensibles, et il est préférable de transformer

l'acétone en iodoforme par une solution d'iode dans l'iodure de potassium. On ne peut pas rechercher l'acétone directement sur l'urine, même après défécation par le sous-acétate de plomb ; il est nécessaire de la distiller. Pour cela, 300 à 500 cc. d'urine sont additionnés de 30 à 50 cc. de SO^4H^2 dilué et soumis à la distillation. Le liquide distillé est traité par l'iode, et il ne reste plus qu'à doser l'iodoforme produit. Ce corps, très volatil, ne peut être pesé directement, mais on peut le décomposer par AzO^3H et doser l'iode à l'aide d'une liqueur de nitrate d'argent. On peut aussi employer un excès d'iode pour produire l'iodoforme et titrer cet excès par l'hyposulfite ; mais ces méthodes donnent des résultats variant suivant une foule de circonstances. L'auteur a essayé de titrer l'acétone par le permanganate de potasse, mais les résultats obtenus n'étaient pas identiques entre eux. Il a ensuite cherché à chasser l'acétone par ébullition, et, remplaçant le volume de liquide évaporé, il a pris les deux densités ; mais cette méthode n'est pas aussi exacte que celle qui consiste à prendre le poids spécifique du liquide distillé renfermant tout l'acétone sous un petit volume. L'auteur distille donc 300 à 500 cc. d'urine avec 30 à 50 cc. de SO^4H^2 dilué ; il recueille les 60 premiers cc. distillés et en prend exactement la densité. Le tableau suivant donne la quantité d'acétone correspondant à la densité.

La distillation des urines non pathologiques a toujours donné un liquide ayant pour densité 1.000.

La densité de l'acétone pure ayant servi aux essais est de :

$$D = 0.8008 \text{ à } 15 \text{ degrés.}$$

Densité des solutions aqueuses d'acétone :

0.25 pour 100	en	poids	d'acétone	= 0.9999
0.50	—	—	—	= 0.9996
0.75	—	—	—	= 0.9993
1 »	—	—	—	= 0.9988
1.50	—	—	—	= 0.9983
2 »	—	—	—	= 0.9976
2.50	—	—	—	= 0.9969
3 »	—	—	—	= 0.9961
4 »	—	—	—	= 0.9949
5 »	—	—	—	= 0.9936

On voit que les poids spécifiques des solutions aqueuses d'acétone varient moins rapidement que ceux de l'alcool, et que l'exactitude du dosage de ce corps, bien que moins grande que pour l'alcool, est cependant suffisante pour la pratique médicale.

X. R.

Le Gérant : C. CRINON.

9106. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse de l'aluminium et de ses alliages;

Par M. FERDINAND JEAN.

Les métaux et les métalloïdes que l'on peut rencontrer, souvent en très petites quantités, dans les aluminiums, sont nombreux, et certains en modifient profondément les propriétés physiques et mécaniques, telles que l'allongement, l'élasticité, la charge de rupture, etc. Il est donc important, au point de vue de la métallurgie de ce métal, d'en effectuer une analyse minutieuse, soit pour déterminer les impuretés diverses, soit pour doser les composants d'un alliage.

Bien que M. Moissan (1) et M. Gouthière (2) aient publié déjà des méthodes d'analyse assez complètes de l'aluminium et de ses alliages, nous croyons que le sujet offre encore quelque intérêt pour les analystes; c'est ce qui nous a engagé à publier les procédés que nous avons employés pour analyser toute une série d'aluminiums et d'alliages contenant un grand nombre de corps.

A l'aide d'une machine à forer, on prélève, dans les diverses parties du lingot à examiner, une vingtaine de grammes de métal, que l'on passe à l'aimant, pour enlever le fer pouvant provenir des outils.

Une prise d'essai de 10 gr. est introduite dans un ballon à fond plat de 250 cc., fermé par un bouchon, traversé par un tube à entonnoir et par un tube de dégagement, débouchant à la partie supérieure d'un flacon à col droit, dont le bouchon est traversé par le petit tube coudé d'un tube à boules de Will et Warentrapp, dans lequel on introduit quelques gouttes de brome, puis de l'eau distillée en quantité suffisante pour remplir le tiers de la capacité des deux grosses boules. On verse alors, par le tube à entonnoir, de l'acide chlorhydrique au dixième, pour attaquer le métal.

L'attaque de la prise d'essai doit être menée avec beaucoup de précautions, afin d'éviter un dégagement trop brusque d'hydrogène; il ne faut ajouter de nouvelles quantités d'acide concentré qu'après avoir épuisé à froid et à chaud l'action de l'acide sur le métal. Quand on a une série d'analyses, on fait marcher plusieurs attaques simultanément, et l'on a le soin d'ajouter, dans les tubes à boules, de nouvelles quantités de brome, de manière qu'il y ait, pendant toute la durée de l'attaque, environ 2 cc. de brome dans la petite boule intermédiaire. On termine l'attaque à chaud, en s'assurant qu'il n'y a plus de dégagement d'hydrogène.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 10.
(2) *Annales de chimie analytique*,. 1896 p. 265.

Lorsque l'attaque des 10 gr. de métal est terminée, on détache le tube à boules et l'on passe la solution bromée dans un becher-glass ; cette solution contient le soufre à l'état d'acide sulfurique ; le phosphore et l'arsenic de la prise d'essai s'y trouvent sous forme d'acide phosphorique et d'acide arsenique. On chauffe au bain de sable, jusqu'à disparition de la couleur jaune et de l'odeur de brome, puis l'on précipite par quelques gouttes d'azotate de baryte ; on porte à l'ébullition et l'on dose le soufre à l'état de sulfate de baryte.

La liqueur filtrée est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure. Le précipité, ordinairement très minime, est séché et traité par l'acide azotique fumant et calciné avec précaution, de façon à obtenir l'arsenic à l'état d'acide arsénique, que l'on pèse. On reprend le résidu par l'eau, pour s'assurer s'il ne contient pas de l'acide antimonique insoluble ; s'il y a un résidu insoluble, on le calcine ; on le pèse ; on en retranche le poids de celui de l'acide arsenique et l'on calcule la teneur en *arsenic* et en *antimoine*.

La liqueur, séparée du sulfure, est portée à l'ébullition pour chasser complètement l'hydrogène sulfuré : on l'additionne de 5 cc. d'acide azotique, puis de 10 cc. d'une solution concentrée de nitrate d'ammoniaque, et l'on précipite par le molybdate d'ammoniaque, pour doser l'acide phosphorique suivant la méthode Pemberton, par titrage alcalimétrique :

0.0187 de KOH = 0 gr. 001 d'acide phosphorique.

La solution chlorhydrique, résultant de l'attaque des 10 gr. de métal, est étendue d'eau distillée et filtrée à chaud sur un filtre plat, taré à 100 degrés. Le résidu noirâtre, séparé par le filtre, est lavé à l'eau bouillante, séché à 100 degrés et pesé ; en le calcinant au rouge, on a, par différence, le *carbone*.

Le résidu de la calcination, dont la composition est souvent assez complexe, est désagrégé au creuset de platine avec 2 parties de carbonate de soude, 2 parties de carbonate de potasse et 1 partie de nitre.

La matière désagrégée est reprise par l'eau bouillante ; on filtre, et la liqueur filtrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique et évaporée à sec, fournit une certaine quantité de silice, que l'on calcine et pèse.

Quant au résidu insoluble dans l'eau, séparé par le filtre, on le calcine ; on le dissout dans l'eau régale, et on ajoute sa solution à la solution chlorhydrique filtrée provenant de l'attaque des 10 gr. de métal. Cette solution, convenablement étendue d'eau, est saturée par un courant d'hydrogène sulfuré, puis filtrée pour séparer les sulfures insolubles.

Lorsque l'analyse qualitative n'a indiqué aucun métal pou-

vant former des sulfosels (étain, antimoine), on sèche le précipité de sulfures; on le calcine dans un creuset de porcelaine; on le traite par l'acide azotique et quelques gouttes d'acide sulfurique; on passe dans un verre à précipité avec de l'eau et de l'alcool, et l'on dose le plomb à l'état de sulfate.

Dans la liqueur filtrée, séparée du sulfate de plomb, on précipite le cuivre à l'ébullition par la soude.

Dans le cas où le métal contiendrait de l'étain ou de l'antimoine, on traiterait les sulfures mixtes par le sulfure d'ammonium jaune, et l'on doserait le sulfure soluble par les procédés connus.

Si la solution chlorhydrique, séparée du sulfure précipitable par l'hydrogène sulfuré, est incolore, elle ne contient ni chrome, ni nickel; dans ce cas, on la concentre par évaporation, de façon à en faire 100 cc. On prélève 50 cc. de cette solution, représentant 5 gr. de métal; on l'additionne de quelques cristaux de chlorate de potasse et on l'évapore à siccité pour séparer la silice. Même en prenant toutes les précautions recommandées pour cette séparation, il est prudent de désagréger la silice par les carbonates alcalins et de la séparer à nouveau, pour être certain de l'avoir bien exempte d'alumine.

La solution chlorhydrique, séparée de la silice, est concentrée, passée dans un petit ballon de verre blanc, additionnée de 25 à 30 cc. d'acide chlorhydrique, puis titrée au proto-chlorure d'étain, pour déterminer la teneur en fer.

Les 50 autres cc. de solution, représentant 5 gr. de métal, servent, s'il y a lieu, pour le dosage du zinc et du manganèse.

A cet effet, la solution est rendue fortement alcaline par la soude, puis portée à l'ébullition, pour dissoudre toute l'alumine; on en précipite le manganèse par le brome, et l'on titre le zinc par une solution de sulfure de sodium.

Lorsque l'aluminium renferme du chrome, on détermine le fer et le chrome sur une prise d'essai spéciale, selon la méthode suivante : dans un creuset d'argent ou de porcelaine de 40 cc., on place 1 gr. de l'alliage; on ajoute un peu d'eau, puis, par portions, des morceaux de soude en plaques, et l'on chauffe avec précaution au bain de sable, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène; lorsque l'attaque est achevée, on ajoute dans le creuset du nitrate de potasse et du bicarbonate de soude; on évapore à siccité; puis, l'on calcine au rouge jusqu'à fusion tranquille; la masse est alors reprise par l'eau et filtrée, pour séparer les oxydes insolubles. Ces oxydes insolubles sont dissous dans l'acide sulfurique étendu, et la solution, après avoir été réduite par le zinc et filtrée, est titrée par le caméléon pour déterminer la teneur en fer.

Pour le dosage du chrome, on a recours à un procédé par colorimétrie, qui est beaucoup plus rapide et moins sujet à erreur que la précipitation par le proto-nitrate de mercure : pour cela, la solution provenant de la désagrégation alcaline, séparée des oxydes insolubles, ayant servi pour le titrage du fer sur 1 gr. de métal, est concentrée par évaporation, passée dans un tube à essais portant un trait de jauge à 50 cc. et étendue d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Dans un autre tube à essais de dimensions identiques, on introduit 50 cc. d'eau distillée, puis on y verse, à l'aide d'une burette graduée, une solution à 1 pour 100 de chromate neutre de potasse, jusqu'à ce qu'on obtienne égalité de teinte dans les deux tubes. On note le volume de solution de chromate employée, puis on procède à un nouvel essai en versant dans le tube témoin un volume de solution de chromate un peu inférieur à celui employé primitivement ; on verse de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, et l'on parfait l'égalité de teinte en ajoutant quelques gouttes de la solution type de chromate neutre. On peut aussi préparer à l'avance toute une série de tubes contenant des quantités connues et décroissantes de chromate neutre, de sorte qu'il suffit de comparer la solution de chromate fournie par 1 gr. de métal avec les tubes types pour connaître la teneur de l'alliage en chrome.

On a signalé dans certains aluminiums la présence de l'azote : pour effectuer le dosage de ce corps, que nous n'avons pas du reste trouvé dans les échantillons que nous avons analysés, on place dans un ballon de 1 litre 1/2, 5 à 10 gr. de métal réduit en copeaux ; le ballon est fermé par un bouchon portant un tube à entonnoir et un tube de dégagement raccordé à un appareil analogue à celui que Schlœsing a indiqué pour le dosage de l'azote ; on verse de la lessive de soude à 36 degrés par le tube à entonnoir, et on fait passer l'hydrogène résultant de l'attaque dans 10 cc. d'acide normal décime. Lorsque l'attaque est terminée, on distille et on détermine l'ammoniaque par titrage avec l'alcali décime.

Pour le dosage du sodium, qu'on rencontre dans certains aluminiums, la méthode qui nous a paru la plus convenable est celle indiquée par M. Moissan ; nous l'avons cependant un peu modifiée pour obtenir la soude à l'état de carbonate, que l'on détermine par un titrage alcalimétrique : dans une capsule couverte par un entonnoir, on attaque 2 à 3 gr. de métal par l'acide azotique ; lorsque l'attaque est terminée, on évapore à siccité au bain de sable ; on détache la masse avec soin ; on la pulvérise finement, et, après l'avoir introduite dans une capsule de platine, on calcine au rouge naissant, de façon à décomposer le nitrate d'alumine jusqu'à ce qu'il ne se

produise plus de vapeurs nitreuses ; on reprend par l'eau bouillante et l'on filtre la solution contenant la soude à l'état de nitrate. Cette solution, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, est évaporée à siccité dans une capsule de platine, pour transformer le nitrate en sulfate; on fait digérer avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque; on sèche et on calcine au rouge. On ajoute alors 10 cc. d'eau de baryte et l'on filtre. La solution est alors additionnée de carbonate d'ammoniaque, évaporée à siccité, reprise par l'eau bouillante, puis filtrée. A l'aide de la solution acide normale décime, on titre le carbonate de soude passé en solution, ce qui permet de calculer la teneur en sodium.

Cette méthode, un peu plus longue que celle de M. Moissan, qui se borne à transformer le nitrate de soude en chlorure de sodium que l'on pèse, met à l'abri de toute erreur pouvant provenir d'une insolubilisation incomplète de l'aluminium ou d'autres corps pendant la calcination du nitrate.

La baryte renfermant très souvent des traces d'alcali, on doit en tenir compte dans le dosage du sodium.

La correction s'établit en précipitant par l'acide sulfurique 10 cc. de l'eau de baryte employée ; on filtre, on évapore la solution à siccité dans une capsule de platine, et, après avoir calciné avec du carbonate d'ammoniaque, on pèse le sulfate de soude. L'eau de baryte dont nous avons fait usage laissait 1 milligr. de sulfate de soude par 10 cc.

Nous donnons ci-dessous les résultats de l'analyse de six échantillons d'aluminium et d'alliage.

	N° 1 Aluminium brut	N° 2 Aluminium affiné	N° 3 Alliage	N° 4 Alliage	N° 5 Alliage	N° 6 Alliage
Carbone......	0.2000	0.1000	0.4450	0.4750	0.1600	0.0500
Silicium......	0.4245	0.1463	0.0933	0.0280	0.0840	0.1979
Soufre	0.0068	0.0027	Traces	0.0110	0.0220	0.0038
Phosphore....	0.0220	0.0290	0.0007	0.0200	Traces	0.0050
Antimoine....	»	»	»	»	»	Traces
Plomb	0.2040	0.0736	0.3074	0.1844	0.5028	0.6270
Cuivre	0.9385	0.4790	0.5710	0.5750	0.2719	0.9390
Fer..........	0.6840	0.5860	0.6840	0.6500	0.9260	1.2320
Chrome	»	»	0.5150	0.5836	»	0.3752
Sodium	0.1820	0.1400	0.1597	0.1600	0.1790	0.0200
Aluminium ...	97.3382	98.4434	97.2239	97.3130	97.8543	97.1501

Sur quelques réactions colorées des acides tartrique, citrique et malique ;

Par M. E. PINERUA,
Professeur à l'Université de Valladolid.

Le réactif que nous employons consiste en une solution récente de β-naphtol dans l'acide sulfurique, que l'on prépare en dissolvant 0 gr. 02 de β-naphtol dans 1 cc. d'acide sulfurique, de densité = 1.83.

Pour l'essai, on chauffe graduellement et avec précaution, dans une petite capsule de porcelaine, environ 0 gr.05 de l'acide à caractériser, ou le résidu de l'évaporation de sa solution, avec 10 à 15 gouttes du réactif.

En présence de l'*acide tartrique*, il se produit d'abord une coloration bleue, qui, sous l'action graduelle de la chaleur, vire au vert très net. Si, à l'essai refroidi, on ajoute 15 à 20 fois son volume d'eau, la coloration verte passe au rouge jaune persistant.

Avec l'acide *citrique*, en opérant dans les mêmes conditions, on observe une couleur bleue intense, qui ne vire pas au vert si l'on continue l'action de la chaleur, et la solution devient incolore ou très légèrement jaune lorsqu'on dilue l'essai dans 15 à 20 fois son volume d'eau.

Il suffit que l'acide *citrique* renferme une petite quantité d'acide *tartrique* pour obtenir la coloration verte caractéristique de cet acide. Une coloration bleu vert sombre correspond à 10 à 12 millièmes d'acide tartrique.

L'acide *malique*, chauffé progressivement avec le réactif, produit une coloration vert jaune, passant au jaune vif. Quand la quantité d'acide malique est minime, on observe encore facilement la coloration, en faisant arriver le mélange sur la paroi de la capsule. L'addition d'eau fournit une solution de couleur orangé vif.

Ces réactions sont caractéristiques des acides tartrique, citrique et malique ; elles se produisent nettement. Il faut avoir le soin de chauffer très progressivement et avec ménagement, de retirer la capsule du feu dès que la coloration prend naissance et de ne chauffer à nouveau que pour vérifier le virage.

Les réactions colorées fournies par d'autres acides organiques sont loin d'être aussi caractéristiques que celles observées avec les acides précités ; en cas de mélange, il convient d'effectuer la séparation des divers acides, avant de procéder à l'essai de coloration.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherches sur les sulfures de cobalt et de nickel. — M. CHESNEAU (*Comptes rendus*, décembre 1896, p. 1068). — L'auteur a constaté que le monosulfure sodique donne, avec le chlorure cobalteux, un précipité complètement insoluble. La même solution sodique, saturée de soufre à la température ordinaire, donne, avec le chlorure de cobalt, un précipité noir qui, en présence d'un excès de monosulfure sodique, lui cède seulement un peu de soufre, tandis qu'il se dissout très notablement dans le sulfure sodique saturé de soufre. La solubilité du sulfure de cobalt est presque nulle dès que le polysulfure s'écarte de la saturation. Le sulfure cobalteux (Co S) se dissout dans le polysulfure sodique saturé, mais moins bien que le précédent. Cette différence tient à la nature du sulfure qui, dans ce cas particulier, est un persulfure de cobalt présentant la formule Co^2S^7.

En opérant comme pour le cobalt, l'auteur a constaté que le polysulfure sodique saturé de soufre donne, avec le chlorure de nickel, un précipité noir, de composition $NiS^{4,4}$, très soluble dans le monosulfure sodique, mais très peu soluble dans le sulfure sodique saturé de soufre.

En résumé, les polysulfures alcalins, saturés de soufre à froid, donnent, dans les sels cobalteux, un persulfure noir, insoluble dans les monosulfures alcalins, mais soluble dans ces sulfures saturés de soufre. Les sels nickeleux donnent, dans les mêmes conditions, un persulfure noir, à peine soluble dans le polysulfure sodique, mais très soluble dans le monosulfure. X. R.

Recherche de l'acide cyanhydrique dans une atmosphère gazeuse. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. Pharmacie de Bordeaux*, novembre 1896, p. 326). — La réaction suivante décèle avec une certitude absolue l'acide cyanhydrique et n'est masquée que par l'hydrogène sulfuré ; elle repose sur la propriété qu'ont les cyanures alcalins de dissoudre l'iodure d'argent. Le réactif se compose de 2 cc. d'ammoniaque, 1 goutte d'une solution d'iodure de potassium à 10 pour 100, 20 cc. d'eau et 1 goutte d'azotate d'argent à 2 pour 100. La liqueur obtenue est nettement opalescente.

Pour rechercher l'acide cyanhydrique, on porte à l'ébullition dans un tube quelques cc. de la solution à essayer, additionnés de 1 cc. environ de SO^4H^2 et de une ou deux petites lamelles de zinc. On plonge alors dans l'axe du tube une baguette de verre imbibée de soude concentrée ; on l'y maintient quelques secondes et on la porte dans 1 ou 2 cc. du réactif précédent.

Dans le cas d'acide cyanhydrique, le réactif devient instantanément limpide et incolore.

Si la solution contient un sulfure, on l'élimine par une addition de chlorure mercurique, et on opère comme précédemment sur le liquide filtré. X. R.

Dosage du glucose dans le sang. — M. MARTZ (*Union pharm.* du 15 décembre 1896, p. 566). — Le procédé de M. Martz consiste à doser volumétriquement les matières réductrices du sang avant et après fermentation ; la différence donne la quantité de glucose qui a disparu par la fermentation.

Pour l'épuisement du sang, M. Martz suit le procédé de M. Butte, légèrement modifié par lui : il prend 40 gr. de sang, qu'il traite par 100 cc. d'eau distillée acidulée au moyen de 10 centigr. d'acide tartrique ; il porte à l'ébullition, en ayant soin d'agiter ; si la liqueur n'est pas légèrement acide, il ajoute quelques gouttes d'une solution saturée d'acide tartrique ; il filtre et lave le filtre avec 40 à 50 cc. d'eau bouillante ; le liquide filtré est incolore ou légèrement jaunâtre ; il enveloppe le magma dans un linge et l'exprime ; après expression, il le réduit en poudre au mortier et le reprend par 100 cc. d'eau ; puis il filtre et exprime de nouveau ; après quoi, il reprend une deuxième fois par la même quantité d'eau que précédemment.

Il réunit les liqueurs, qui doivent être acides, et, dans le cas contraire, il acidifie par l'acide tartrique ; il évapore jusqu'à réduction à 50 ou 60 cc. environ ; après refroidissement, il filtre, et il concentre au bain-marie, jusqu'à réduction à 15 cc. environ ; il verse dans une éprouvette jaugée et complète 20 cc., qu'il divise en deux portions A et B, dans l'une desquelles (A) il dose immédiatement les matières réductrices ; le même dosage a lieu dans la portion B après fermentation.

En ce qui concerne la pratique du dosage, l'emploi de la liqueur de Fehling est impossible et peut donner lieu à des erreurs considérables. M. Martz fait bouillir la liqueur A, pendant dix minutes, dans un verre de Bohême, avec 50 cc. de solution cuivrique d'Ost, qu'on prépare en versant une solution de sulfate de cuivre pur (23 gr. 50 pour 200 cc. d'eau distillée) dans une solution composée de 600 cc. d'eau distillée, 250 gr. de carbonate de potasse pur et 100 gr. de bicarbonate de potasse pur, et filtrant. Après avoir laissé refroidir le mélange, M. Martz le jette sur un filtre mouillé ; la liqueur filtrée doit être bleue ; il lave alors rapidement le filtre et le verre de Bohême à l'eau bouillante (il est inutile de faire passer complètement le précipité sur le filtre) ; puis, il dissout le précipité d'oxyde de cuivre à l'aide d'une solution sulfurique d'un sel ferreux composée de 100 gr.

d'alun de fer et de potasse, 150 gr. d'acide sulfurique pur et une quantité suffisante d'eau distillée pour faire un litre; il reçoit le liquide dans le verre de Bohême; il lave rapidement à l'eau bouillante : il obtient ainsi 60 à 70 cc. environ de liquide, dans lequel il ajoute une solution décinormale de permanganate de potasse pur (3 gr. 20 par litre), jusqu'à obtention de teinte rose.

Du nombre de cc. de permanganate de potasse employé, M. Martz déduit la quantité de cuivre provenant de l'oxydule, sachant que 1 cc. correspond à 0 gr. 0056 de fer, soit à 0 gr. 00633 de cuivre.

Il suffit alors de diviser le nombre de milligr. de cuivre par un coefficient qui a été déterminé par Ost et dont M. Martz donne quelques exemples, que nous reproduisons ci-dessous, et on a ainsi, en milligr., la quantité de matière réductrice contenue dans les 10 cc. de liquide A.

Cuivre en milligr. .	300	275	250	225	220	175	150	125	75	50	25
Coefficient.	3.00	3.15	3.26	3.33	3.38	3.40	3.40	3.40	3.38	3.30	3.15
Glucose en milligr. .	100	87.3	76.4	67.6	59.2	51.5	44.1	29.4	22.2	15.1	7.9

Quant aux 10 cc. de liqueur B, que M. Martz fait fermenter avant de doser la quantité de matières réductrices qui y restent après disparition du sucre, il les place dans un petit verre de Bohême conique, dans lequel il ajoute gros comme un pois de levure de bière fraîche, bien lavée et délayée dans une petite quantité d'eau distillée ; il mantient ensuite le verre à l'étuve à une température de 25 à 28 degrés, pendant quarante-huit heures. Au bout de ce temps, il ajoute quelques gouttes d'acide acétique, et fait bouillir ; il filtre ; il lave à l'eau bouillante, de façon à obtenir 20 cc. de liquide clair, dans lesquels il dose les matières réductrices de la même manière que dans les 10 cc. du liquide A.

Il ne reste plus qu'à retrancher le nombre de cc. de matières réductrices calculées dans ce deuxième dosage du nombre fourni par le dosage précédent, et on a ainsi la quantité de glucose contenue dans 20 cc. de sang.

M. Martz s'est assuré que la levure de bière, durant sont développement dans le liquide sucré, n'introduit pas de matières réductrices dans ce liquide. C. C.

Identification de la glycérine. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, décembre 1896, p. 356). — On caractérise ordinairement la glycérine en la chauffant avec du sulfate acide de potasse et cherchant à percevoir l'odeur piquante de l'acroléine formée. On peut également observer la coloration rouge carmin qui se développe lorqu'on la chauffe à 120 degrés

avec SO^4H^2 et du phénol, et qu'on sature par l'ammoniaque après refroidissement; cette réaction est masquée par certaines substances, telles que les sucres, l'acide tartrique, etc. Il est préférable de recourir à la formation de l'acréoline et d'utiliser ses propriétés aldéhydiques pour la déceler. Quelques gouttes du résidu sirupeux dans lequel on cherche la glycérine sont chauffées assez fortement dans un tube à essai avec trois ou quatre fois leur volume de bisulfate de potasse pulvérisé : lorsqu'il se dégage des vapeurs blanches, on plonge dans l'axe du tube une baguette de verre imbibée de réactif de Nessler, que les aldéhydes réduisent en développant une teinte brunâtre sur la baguette. On peut également tremper la baguette dans la solution bouillante suivante :

Solution de nitrate d'argent à 1 ou 2 pour 100 .	2 cc.
Ammoniaque.	2 —
Lessive de soude	2 —

L'acroléine donne une coloration brune due à l'argent réduit; ces deux réactions sont très sensibles. X. R.

Du point de congélation du lait.— M. WINTER (*Comptes rendus*, décembre 1896, p. 1298). — L'auteur a montré (1) que les variations du point de congélation du lait, dues à une addition d'eau, sont, dans d'assez grandes limites de dilution, proportionnelles à cette addition, ce qui permet de calculer exactement le mouillage. MM. Bordas et Genin (2) ont contesté la constance de la température de congélation du lait qui, d'après eux, subit des variations de 1/10 de degré; or, les plus grandes oscillations constatées par l'auteur sont de ± 1/100 et 1/200 de degré. Sur une nouvelle série de 50 échantillons de laits, pris à Paris avec toutes les garanties d'authenticité désirables, ces oscillations sont restées identiques. L'auteur maintient donc ses premières conclusions, à savoir que la détermination du point de congélation du lait est la plus simple, la plus rapide et la plus rigoureuse des méthodes d'analyse. Tout lait alimentaire non suspect ne doit accuser au cryoscope que des variations de un ou deux centièmes en plus ou en moins de 0°55.

X. R.

Dosage de la cérésine dans la cire d'abeilles. — M. Ch. BLAREZ (*Bull. Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, novembre 1896, p. 321). — L'auteur modifie le procédé qualitatif de Buchner, qui consiste à chauffer la cire avec une solution alcoolique de potasse; la cérésine se sépare sous forme d'une couche

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1895, n° 24.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 370.

huileuse à la surface du liquide. Ce procédé est rendu quantitatif à l'aide de l'appareil suivant : le cérésinomètre de l'auteur consiste en un tube de verre cylindrique de 11 mm. de diamètre intérieur et de 24 à 25 cent. de long ; la partie supérieure reste ouverte, tandis que l'extrémité inférieure est soudée à une partie soufflée en forme de double cône, d'une capacité de 47 à 48 cc. Pour effectuer un dosage de cérésine, on pèse 5 gr. de cire à essayer, que l'on introduit dans l'appareil ; on chauffe au bain-marie vers 100 degrés. Lorsque la cire est fondue, on verse dans le cérésinomètre 50 cc. d'une dissolution alcoolique chaude de potasse caustique (potasse caustique 20 gr., alcool éthylique à 90° 60 cc.), en évitant de sortir l'appareil du bain-marie, de manière à ne pas figer la cire déjà fondue. On continue à chauffer ; il se produit alors une ébullition régulière, qui mélange intimement le contenu du tube ; on maintient cette ébullition quelques minutes, en surveillant attentivement l'appareil, et on éteint le feu. La cérésine ne tarde pas à se séparer et vient se réunir en une couche oléagineuse, dont on mesure l'épaisseur au moyen d'une règle divisée en demi-millimètres ; on peut également prendre le volume de cette couche oléagineuse en se servant d'un tube gradué en dixièmes de cc. L'appareil est ensuite vidé et nettoyé à l'eau chaude et à la sciure de bois.

Évaluation des résultats. — Quand on se sert d'un appareil gradué, il suffit de lire le volume occupé par la cérésine, et chaque 1/10 de cc. représente 0 gr. 08 de cérésine. Ce nombre est le résultat de nombreuses déterminations.

Dans le cas où l'appareil n'est pas gradué, on fait d'abord un ou plusieurs essais avec de la cérésine pure, dont on prend chaque fois 5 gr., et on mesure l'épaisseur de la couche surnageante. Ce poids de 5 gr., divisé par le nombre de millimètres lu, donne la valeur en cérésine de chaque millimètre pour l'instrument dont on se sert.

On peut encore déterminer, à l'aide d'un liquide quelconque, la hauteur h du tube droit occupé par 10 cc.; $\frac{100}{h}$ donne le volume correspondant à une hauteur de colonne de 1 mm. d'épaisseur ; ce dernier nombre, multiplié par 0.80, donne la quantité de cérésine correspondante. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur une grille à combustion alimentée par le pétrole. — M. K. V. KARITCHKOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, p. 824). — Le fourneau Karitchkoff se

compose d'une série de brûleurs *Primus*, communiquant tous avec une conduite commune amenant le pétrole. Sur cette conduite est branché un robinet régularisant le débit de l'ensemble des becs. Une vis micrométrique spéciale, affectée à chaque bec, en régularise le débit particulier. Le réservoir à pétrole est placé à une certaine hauteur, ce qui donne au liquide une pression déterminée que l'on peut augmenter au moyen d'une petite pompe. Le fourneau en question fonctionne avec succès au laboratoire du comité technique Bakinsky. Un inconvénient de l'appareil est le bruit produit par le ronflement de la flamme.

F. S.

Poids atomique de l'argent, du mercure et du cadmium par voie électrolytique. — M. WILLETT-LEPLEY HARDIN (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 990). — Certaines erreurs, dues au lavage et au séchage des précipités, sont évitées par cette méthode, qui a, de plus, l'avantage d'être plus simple et plus commode que les méthodes gravimétriques :

Poids	atomique	de l'argent.	107.926
—	—	du mercure	199.885
—	—	du cadmium	112.040

P. T.

Nouvelle méthode de dosage du soufre dans le fer. — M. W. SCHULTE (*Stahl und Eisen*, 1896, p. 867). — On dissout le fer dans HCl, et on fait passer le gaz qui se dégage dans une solution d'acétate de cadmium acidifiée par l'acide acétique ; puis, par addition de sulfate de cuivre, on transforme le sulfate de cadmium obtenu en sulfure de cuivre, plus facile à doser. Le sulfure de cuivre est ensuite filtré, lavé, calciné et pesé sous forme d'oxyde de cuivre.

Un atome de soufre fournit exactement une molécule d'oxyde de cuivre, 31.98 de soufre = 79.14 de Cu O. On ne peut pas diriger directement le gaz dégagé dans une solution de sulfate de cuivre, le phosphore et l'arsenic pouvant également donner un précipité.

On prépare tout d'abord les trois solutions suivantes : 1° 25 gr. d'acétate de cadmium (ou 5 gr. d'acétate de cadmium et 20 gr. d'acétate de zinc) et 200 cc. d'acide acétique dans un litre ; 2° HCl étendu de son volume d'eau ; 3° 80 gr. de sulfate de cuivre et 175 cc. SO^4H^2 concentré dans un litre.

L'appareil consiste en un petit ballon, dans lequel on place 10 gr. de fer à essayer, en petits morceaux, en un tube à entonnoir muni d'un robinet pour l'affusion des 200 cc. HCl, et en un tube de verre courbé, servant de réfrigérant à reflux pour la vapeur

entraînée. On emploie 40-50 cc. de solution d'acétate de cadmium. On commence l'attaque à froid, puis on chauffe sur un Bunsen. L'attaque doit être terminée en une heure et demie. On ajoute alors 5 à 7 cc. de la solution cuivrique à celle de l'acétate de cadmium ; on filtre et on calcine.

C. F.

Papier de tournesol sensible. — M. RONDE (*Pharm. Zeit.*, 1896, p. 736). — Les cubes de tournesol alcalin du commerce sont mis à digérer avec 12 à 15 parties d'eau pendant vingt-quatre heures. Puis, on ajoute SO^4H^2 jusqu'à virage au rouge, et on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure. La liqueur repasse au bleu, et on ajoute SO^4H^2 jusqu'à coloration violet-rouge. Après refroidissement, on filtre sur un carré de toile ; on sépare la liqueur en deux parties ; à l'une, on ajoute une trace de SO^4H^2, à l'autre une trace de poudre de tournesol bleu, jusqu'à production de la couleur rouge ou bleue. On humecte du papier à filtre avec cette solution, et on abandonne à la dessiccation.

Cette méthode fournit facilement un papier sensible au 1/150,000e.

Comme sensibilité minima, on peut admettre 1/15,000e. D'après le Codex allemand, on doit faire l'essai suivant : une bande de papier bleu ou rouge est plongée dans un litre d'eau contenant 10 gouttes d'ammoniaque à 22° ou 3 gouttes d'HCl officinal ; après deux minutes, la réaction doit être accusée par le virage du papier.

C. F.

Séparation du vanadium de l'arsenic. — MM. CH. FIELD et ED.-F. SMITH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1051). — Cette méthode est basée sur la différence de volatilité des sulfures d'arsenic et de vanadium, dans un courant d'HCl gazeux. On opère de la façon suivante : 0 gr. 25 de la substance ou du minerai, séché et finement porphyrisé, sont placés dans une nacelle de porcelaine, qu'on introduit dans un tube à combustion. On chauffe doucement, et on fait passer un courant d'HCl desséché, qui entraîne les oxydes de vanadium et d'arsenic à l'état de chlorures. Le liquide dans lequel on a recueilli les chlorures est rendu alcalin et mis en digestion avec du sulfure d'ammonium. On filtre, et on précipite, de la solution des sulfosels, les sulfures d'arsenic et de vanadium par HCl dilué. On filtre ; on lave les sulfures à l'alcool, au sulfure de carbone et à l'éther, et, finalement, on les sèche à 100 degrés.

Le mélange des sulfures est introduit dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube à combustion, où l'on fait passer un

courant d'HCl desséché. Le sulfure d'arsenic est transformé en chlorure, qui est intégralement entraîné par le courant acide. On chasse les dernières traces à une température un peu supérieure à 150 degrés, tandis que le sulfure brun de vanadium n'est pas altéré et reste dans la nacelle.

La température ne doit pas, dans ce dosage, s'élever à plus de 250 degrés, car, dans ce cas, il y aurait légère volatilisation du sulfure de vanadium. P. T.

Nouvelle méthode pour la séparation de l'alumine de l'oxyde de fer. — MM. A. GOOCH et F. HAVENS (*Chemical News*, 1896, p. 297). — On sait que le chlorure d'aluminium $AlCl^3$, $6H^2O$ est très peu soluble dans HCl concentré, tandis que le chlorure de fer et les autres composés similaires sont, au contraire, très solubles dans ce même milieu; c'est sur ce fait qu'est basée cette nouvelle méthode de séparation.

Le chlorure d'aluminium hydraté peut être débarrassé de toute trace de sel ferrique par dissolution dans une très petite quantité d'eau, saturation du liquide par HCl gazeux à basse température, filtration sur l'amiante placée dans un creuset de Gooch et lavage du précipité cristallin avec HCl très concentré. Dans ces conditions, le chlorure d'aluminium redissous dans l'eau ne donne plus de coloration avec le sulfocyanure de potassium, ce qui indique la complète élimination du fer. Mais le chlorure d'aluminium n'est pas assez insoluble dans HCl concentré pour que, dans ces conditions, ce procédé soit analytique, car les auteurs ont trouvé que 109 parties de chlorure restaient en solution dans 100,000 parties d'HCl.

Pour remédier à cet inconvénient, MM. Gooch et Havens emploient un mélange d'H Cl et d'éther anhydre à parties égales, qui dissout le chlorure de fer avec facilité et diminue la solubilité du chlorure d'aluminium, qui n'est plus, dans ce cas, que de 5 parties pour 125,000 du mélange.

Le mode opératoire est le suivant : on commence par préparer un mélange à parties égales d'HCl concentré et d'éther anhydre, mélange qui s'opère facilement, puis on y ajoute, dissous dans un très petit volume d'eau, le chlorure d'aluminium mélangé de chlorure de fer; on sature à basse température, par H Cl gazeux; on filtre dans les conditions indiquées précédemment, et on lave avec un mélange éthéro-chlorhydrique saturé également d'HCl gazeux. Cependant, lorsque la quantité de fer dépasse une certaine limite et se trouve en forte proportion par rapport à l'alumine, il se sépare une huile verdâtre non miscible, et, lorsque ce fait se produit, pour l'éviter, il suffit d'ajouter assez d'éther pour n'obtenir plus qu'un liquide unique

que l'on sature d'HCl et que l'on filtre pour isoler le chlorure d'aluminium formé.

TABLEAU I

	Al^2O^3 contenue en solution à l'état de chlorure	Al^2O^3 trouvée par le nouveau procédé	Volume du liquide final	Erreur
	Gr.	Gr.	CC.	Gr.
1....	0.0761	0.0746	50	— 0.0015
2....	0.0761	0.0745	50	— 0.0016
3....	0.0761	0.0741	50	— 0.0020
4....	0.0761	0.0734	50	— 0.0027
5....	0.0761	0.0756	50	— 0.0005
6....	0.0157	0.0149	45	— 0.0008
7....	0.0157	0.0147	40	— 0.0014
8....	0.0157	0.0144	45	— 0.0013
9....	0.0480	0.0481	30	+ 0.0001
10....	0.0960	0.0957	30	— 0.0003

Dans le tableau I sont consignés les résultats des dix expériences, faites par les auteurs, en partant d'un poids connu d'alumine déterminé dans une solution de chlorure d'aluminium très pur, par la méthode à l'ammoniaque, qu'ils ont ensuite soumis au traitement par H Cl et éther.

Dans les expériences 1 à 4, le précipité cristallin de chlorure d'aluminium a été calciné directement dans le creuset de Gooch ; dans l'expérience 5, la calcination a été faite avec beaucoup de soin dans une atmosphère de vapeur d'eau surchauffée ; dans les expériences 6 à 10, le chlorure a été dissous dans l'eau, puis précipité par l'ammoniaque, et l'alumine a été calcinée : dans ces dernières expériences, qui semblent très rigoureuses, il n'y a en moyenne qu'une perte moyenne de 0.0006 sur l'alumine primitivement employée ; il en est de même lorsque la calcination du chlorure s'opère dans une atmosphère de vapeur d'eau (expérience 6), tandis que, si l'on calcine directement le chlorure, cette perte peut s'élever à 0.0027 (expériences 1 à 4).

Pour remédier à cette perte et rendre le dosage de l'alumine plus rapide, sans passer par la précipitation par l'ammoniaque, les auteurs ajoutent au chlorure d'aluminium lavé sur l'asbeste du creuset perforé, et séché pendant une demi-heure à 150 degrés, 1 gr. d'oxyde de mercure très pur ; ils chauffent graduellement et portent sur la soufflerie jusqu'à poids constant. Ils ont obtenu les résultats suivants :

TABLEAU II

	Al^2O^3 contenue en solution à l'état de chlorure	Al^2O^3 trouvée après calcination avec Hg O	Volume du liquide final	Erreur
	Gr.	Gr.	CC.	Gr.
1....	0.0761	0.0758	25	— 0.0003
2....	0.0761	0.0754	25	— 0.0007
3....	0.0761	0.0751	25	— 0.0010

Les deux tableaux I et II montrent donc que la précipitation de l'alumine à l'état de chlorure hydraté peut être employée au dosage de ce corps, et que le chlorure hydraté obtenu peut facilement, après dessiccation à 150 degrés et mélange d'oxyde de mercure, être converti sans perte appréciable en alumine par la calcination.

Le tableau III donne les résultats d'expériences dans lesquelles les auteurs ont employé, non plus du chlorure d'aluminium pur, mais un mélange d'une solution de ce dernier sel avec une forte proportion de chlorure de fer. Les résultats obtenus montrent nettement que la séparation est complète et que la présence du fer n'influence nullement le dosage de l'alumine.

TABLEAU III

	Al^2O^3 contenue en solution à l'état de chlorure	Al^2O^3 trouvée par calcination avec HgO	Fe^2O^3 contenue à l'état de chlorure	Volume final du liquide	Erreur
	Gr.	Gr.	Gr.	CC.	Gr.
1...	0.0761	0.0757	0.150	25 à 30	— 0.0004
2...	0.0761	0.0756	0.150	25 à 30	— 0.0005
3...	0.0761	0.0755	0.150	25 a 30	— 0.0006
4...	0.0761	0.0755	0.150	20 à 30	— 0.0006

H. C.

Recherche de l'acide borique et des borates dans les aliments et les condiments. — M. le Dr LUDWIG (*Zeit. des allg. österr. Apoth. Vereines.*, 1896, p. 892.) — D'après l'auteur, le procédé suivant donne d'excellents résultats ; il est inspiré du procédé de Kretschmar pour la recherche de l'acide borique dans le lait.

Dans un creuset de porcelaine, de 30 cc. environ, on place 5 cc. de la liqueur à examiner ; on chauffe légèrement pendant un quart d'heure, jusqu'à réduction à 1 cc. 1/2, puis on ajoute 10 gouttes d'HCl fumant, et on continue l'évaporation avec une flamme très petite. En même temps, on dirige horizontalement sur l'ouverture du creuset la flamme non éclairante d'un bec Bunsen. Aussitôt que la matière résiduaire est portée à sec, si le produit à examiner contient de l'acide borique ou un borate, la flamme se colore en vert.

Il est encore préférable et plus sensible de remplacer HCl par 10 gouttes d'acide fluorhydrique et 3 gouttes de SO^4H^2. La coloration verte de la flamme est rendue plus intense et moins fugace.

C. F.

Modification de la méthode de Gunning, pour le dosage des nitrates. — M. J. FIELDS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1102). — On emploie dans cette modifica-

tion les réactifs suivants : SO^4H^2 chimiquement pur, acide salycilique et sulfure de potassium. L'échantillon à analyser est pesé, introduit dans le ballon d'un appareil à digestion. On ajoute 30 cc. de SO^4H^2, contenant 1 gr. d'acide salicylique, puis on chauffe doucement. On ajoute alors 6 à 7 gr. de sulfure de potassium, par petites portions, le ballon étant agité après chaque addition. On le chauffe doucement, puis plus rapidement, jusqu'à amener le mélange acide à l'ébullition. L'attaque est ordinairement complète au bout d'une heure. On laisse refroidir ; on dilue et on distille comme d'ordinaire. P. T.

Action des vapeurs d'acide chlorhydrique sur les sulfures métalliques. — MM. J. KELLEY, Jr. et Ed.-F. SMITH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1096). — Les auteurs ont constaté que les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain sont entièrement volatils dans un courant d'H Cl gazeux.

P. T.

Recherche de l'ammoniaque libre dans les cas d'empoisonnement. — M. D. VITALI (*Gior. di Farm. de Trieste*, 1896, p. 357). — Les matières suspectes sont introduites dans une cornue tubulée et soumises à la distillation, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne présente plus de réaction alcaline. La température de distillation doit rester inférieure à 100 degrés, de telle sorte que, si l'on ne peut éviter la distillation simultanée de l'ammoniaque libre, du carbonate et du sulfure d'ammonium, du moins on ne dissocie pas les autres sels ammoniacaux (chlorure ou sulfate) que les viscères peuvent renfermer.

Le liquide distillé est alors additionné d'un excès de chlorure de calcium, qui décompose, s'il y a lieu, le carbonate d'ammoniaque. On ajoute peu à peu du carbonate de plomb pur récemment précipité, qui forme, avec le sulfure d'ammonium, du sulfure de plomb et du carbonate d'ammoniaque ; ce dernier est précipité par l'excès de chlorure de calcium existant dans la liqueur ; on continue l'addition du carbonate de plomb, tant que le liquide brunit (un léger excès n'est pas nuisible).

Le mélange renferme alors l'ammoniaque libre, du chlorure d'ammonium, du sulfure et du carbonate de plomb, du chlorure et du carbonate de calcium. On filtre et on distille ; l'ammoniaque libre passe, les sels ammoniacaux ne sont pas dissociés. On peut ensuite dégager l'ammoniaque combinée par distillation en présence de la magnésie. A. D.

Caractères différentiels de l'antipyrine, de l'antifébrine et de la phénacétine.

(*Journal de Pharmacie d'Anvers*, déc. 1896, p. 438, d'après *Boll. chim. pharm.*)

Nom commercial.	Antipyrine.	Antifébrine.	Phénacétine.
Nom scientifique.	Phényl-diméthyl-azo-pyrazolone.	Phénylacétamide.	Para-acetphónétidine.
Synonymes	Analgésine ; diméthyloxy-quinizine.	Acétanilide.	Phénédine.
Formule	C^{11} H^{12} O Az^{2}	C^{8} H^{9} O Az	C^{16} H^{17} O^{5} Az^{4}
Solubilité dans l'eau froide. .	I - I assez facilement.	1 sur 190.	1 sur 1500.
— dans l'alcool. . . .	Assez facilement.	2 sur 7.	Assez facilement.
— dans l'éther. . . .	Difficilement.	Facilement.	Facilement.
— dans le chloroforme. .	Assez facilement.	Assez facilement.	Assez facilement.
1 goutte H Cl colore en . .	Rose.	Non colorée.	Jaune.
Avec excès d'H Cl, puis 1 goutte eau de chlore. .	Non colorée.	Couleur azurée.	D'abord violet, puis rose rouge.
Avec solution diluée de perchlorure de fer	Couleur rouge sang.	Non colorée.	Jaune orange.
Avec addition de SO^{4} H^{2} à la solution ferrique. . .	Devient jaune.	La couleur jaune du perchlorure de fer disparaît.	Se décolore avec réduction en sel ferreux.
Chlorure de zinc à chaud .	Développe odeur d'acide sulfhydrique.	Développe odeur aromatique.	Développe odeur piquante de vinaigre.

X. R.

Dosage de l'azote. — M. J. KJELDAHL (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, octobre 1896, p. 288). — L'auteur obtient de bons résultats en se servant de son procédé original; ébullition de de deux heures avec SO^4H^2 concentré, et oxydation par le permanganate de potasse ou en ajoutant de l'oxyde de cuivre, de mercure, etc.

Il reconnaît que la modification de M. Gunning donne, en certains cas, des résultats plus élevés, par suite d'une attaque plus complète. En effet, le sulfate acide de potassium ajouté à SO^4H^2 produit le même effet que l'ébullition de l'acide à une pression plus élevée ou à une température plus haute.

Il conseille aussi, pour la distillation, l'emploi des ballons en cuivre, qui se chauffent plus facilement, assurent une ébullition régulière et une rapide distillation, mais il est important que ces ballons soient d'une seule pièce, car les soudures ne résistent pas longtemps à l'action de l'alcali bouillant. X. R.

Recherche de l'acide salicylique dans les aliments et les condiments. — M. le Dr LUDWIG (*Zeit. des allg. österr. Apoth. Vereines*, 1896, p. 893). — La matière à examiner est suffisamment étendue d'eau. On en prend 50 cc., qu'on additionne de 5 cc. de SO^4H^2 étendu. On agite avec un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole (environ 25 cc.). On laisse les deux couches se séparer complètement dans un entonnoir à décantation ; on sépare la couche supérieure, qu'on fait évaporer dans une petite capsule de porcelaine. Le résidu est humecté de 2 ou 3 cc. d'eau et additionné de 2 gouttes de perchlorure de fer étendu. S'il existe de l'acide salicylique, la coloration violette caractéristique se produit immédiatement. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

L'urine humaine.— Urines normales, urines anormales, urines pathologiques, par C. VIEILLARD. 1 vol. in-8 de 430 pages. — Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois. *Prix: 6 francs.* — Une des parties les plus intéressantes, les plus nouvelles, et en même temps les plus utiles, de ce volume, est celle qui est relative à l'interprétation clinique de l'analyse chimique.

Après avoir étudié, d'une manière générale, la nutrition et le rôle de l'urine dans la désassimilation, l'auteur établit la composition de l'urine. Ces considérations forment la première partie du livre : physiologie de l'urine humaine.

La seconde partie : chimie de l'urine, est consacrée à l'analyse de l'urine. Les méthodes y sont consciencieusement critiquées. A la suite de cet examen des méthodes, l'auteur traite de la représentation des résultats

de l'analyse et des différents rapports urologiques qu'il est intéressant de calculer et qui permettent de tirer des conclusions cliniques de l'analyse. Il recommande, dans ce but, le tableau si ingénieux du professeur Huguet, qui permet d'obtenir aisément ces rapports.

La troisième partie est relative aux urines anormales et pathologiques. L'auteur décrit les méthodes de dosage des éléments anormaux et indique les cas dans lesquels ils se rencontrent dans l'urine. Cette partie se termine par l'examen microscopique des urines, traité très complètement.

« Cet ouvrage, dit dans sa préface le professeur Armand Gautier, sort de la plume d'un homme à la fois consciencieux, bien au courant des méthodes, bien renseigné sur les questions soulevées dans ces derniers temps par l'examen clinique des urines et sur les conclusions qu'on en a tirées. On y trouve à la fois les développements physiologiques, pathologiques et chimiques les plus précis et les plus sûrs... Je puis donc, en toute conscience, conseiller ce livre aux médecins instruits qui cherchent à s'élever au-dessus de la tradition empirique, aussi bien qu'à ceux qui peuvent être appelés à les renseigner sur le problème délicat de la composition des urines anormales ou pathologiques et sur la signification des variations que révèle leur analyse. » X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 4 août 1896 au 29 août 1896 (1).

258.708. — 7 août 1896. — **Yarnold.** — Procédé et appareil perfectionnés pour la fabrication de l'ozone.

258.879. — 13 août 1896. — **Société anonyme pour l'industrie de l'aluminium.** — Procédé de fabrication des sels de l'acide percarbonique (système D[r] Constam et D[r] Von Hansen).

259.065. — 21 août 1896. — **Société dite : The Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited..** — Procédé perfectionné pour la fabrication du carbonate de plomb basique et l'obtention de certains sous-produits.

259.084. — 22 août 1896. — **Gutensohn.** — Nouvel appareil pour la production de l'oxyde de plomb.

259.254. — 28 août 1896. — **Stedman et Brown.** — Perfectionnements dans les appareils propres à la production de l'oxygène ou de tout autre gaz.

259.288. — 29 août 1896. — **Siegfried.** — Procédé de fabrication de la vanilline.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

9172. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

Dosage de l'alumine dans les phosphates. — Après l'Amérique, l'Allemagne.

Je lis, non sans quelque étonnement, dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* du 15 décembre 1896, un travail de M. le Dr von Grueber, sur le dosage de l'alumine dans les phosphates, dont voici le résumé.

Après avoir rappelé qu'au récent Congrès de chimie, à Paris, il avait défendu la méthode Glaser, légèrement modifiée par lui, l'auteur ajoute qu'il a découvert, depuis, une méthode bien meilleure, et il la décrit : On dissout le phosphate dans l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité. Après reprise par l'acide faible et filtration, on prélève une partie aliquote, soit 1 gr., qu'on introduit dans une fiole jaugée; on y ajoute un excès de soude; on fait bouillir, puis on laisse dix minutes dans un endroit chaud, en agitant fréquemment. On complète le volume; on filtre et on prend la moitié, soit 0 gr. 5. On acidule légèrement par l'acide chlorhydrique, puis on précipite par l'ammoniaque. On recueille le précipité qu'on lave, calcine et pèse, et qu'on admet être du phosphate neutre.

L'auteur ajoute, comme vérification, quelques chiffres, admirablement concordants, obtenus dans ses essais.

M. le Dr von Grueber aurait sans doute pu rappeler aussi qu'à la *même séance* du Congrès dont il parle, j'avais décrit la méthode de dosage de l'alumine dans les phosphates par la soude caustique, méthode publiée déjà un an auparavant à l'Académie des sciences et à la Société chimique; qu'à la suite de cette même séance, j'avais eu le plaisir de lui remettre mes notes imprimées sur ce sujet; qu'enfin, c'est cette même méthode, outrageusement mutilée, il est vrai, qu'il réédite sous son nom; mais il s'en garde bien. Je laisse au lecteur le soin de qualifier le procédé.

Je ne puis pourtant pas passer sous silence, dans les descriptions de l'auteur, un certain nombre d'erreurs grossières qui transforment une méthode rigoureuse en un procédé informe. Ces erreurs démontrent, d'ailleurs, combien peu l'auteur se rend compte des conditions d'exactitude de la méthode qu'il publie.

Il fait le traitement par la soude dans du verre, qui sera certainement attaqué : c'est sans doute pour remédier en partie à cet inconvénient qu'il ne chauffe pas assez longtemps. Il est à craindre que, dans ces conditions, la réaction ne soit incomplète.

Il faut chauffer à 100 degrés pendant une demi-heure au moins, un métal (argent ou nickel).

Il n'ajoute pas de phosphate de soude à la soude. J'ai démontré qu'il faut opérer en présence d'un excès d'acide phosphorique, suffisant pour saturer toutes les bases ; sans quoi, il reste de l'aluminate de chaux insoluble, et il entre de la chaux en solution. L'auteur ne paraît pas s'en douter.

La solution acidulée est simplement précipitée par l'ammoniaque ; l'auteur pense obtenir du phosphate neutre et pur et le pèse comme tel. Il donne même des analyses à l'appui. Or, il arrivera souvent qu'il n'y aura pas d'acide phosphorique dans sa solution et que, par suite, le précipité en sera exempt ; c'est ce qui arrivera constamment avec les phosphates contenant beaucoup de carbonates. L'auteur ne s'en est pas aperçu ; il n'a pas ajouté, d'ailleurs, de carbonate de chaux aux mélanges synthétiques qu'il a analysés.

Lorsque la solution contient des phosphates, j'ai étudié les réactions avec assez de persistance pour affirmer les deux points suivants :

1° Par précipitation ammoniacale, et même en présence d'un excès de phosphate d'ammoniaque, le phosphate d'alumine obtenu est basique.

2° En présence de sels alcalins, le précipité est très chargé d'alcalis. La surcharge dépasse souvent 10 pour 100. C'est pourquoi une seconde précipitation est nécessaire.

Ces deux causes d'erreur sont en sens inverse et se compensent partiellement, ce qui peut masquer les erreurs quand on opère sans méthode. Je ne vois pas d'autre explication possible à l'exactitude des chiffres fournis par l'auteur.

Quelle est la réaction du papier à filtrer ?

Par M. L. MAGNIER de LA SOURCE.

Dans un travail sur la détermination du tartre, de l'acide tartrique et de l'acide malique, R. Gans (1) fait observer qu'en chauffant des solutions acides avec du papier à filtrer, une partie de l'acide disparaît, par suite sans doute de la combinaison de cet acide avec la cellulose du papier. La perte, d'après ses essais, s'élèverait à 2 ou 3 pour 100.

J'ai toujours remarqué, au contraire, qu'en faisant bouillir une solution de tartre avec un filtre à analyse, on obtenait un résultat entaché d'une légère erreur par excès.

Voulant me rendre compte de la raison pour laquelle j'arrivais

(1) R. Gans. — *Zeits. f. angew. Chemie*, 1889, p. 669.

à un résultat diamétralement opposé à celui que signalait l'auteur précité, j'ai été amené à étudier la réaction de divers papiers à filtrer.

Voici ce que j'ai constaté :

1° Le papier blanc à filtrer ordinaire du laboratoire, introduit dans une fiole à demi remplie d'eau bouillante, et teintée en rose par addition de 1 goutte de solution alcoolique de phénolphtaléine et de 2 gouttes d'eau de chaux, ne modifie en rien la coloration du liquide.

Vient-on à ajouter 1 cc. d'acide sulfurique N/10, la coloration disparaît ; mais, pour la faire reparaître, il suffit d'ajouter une quantité d'eau de chaux équivalente à 0 gr. 0034 d'acide sulfurique. Le papier a donc saturé 0 gr. 0015 de cet acide (1). Dans ce cas, l'observation de R. Gans se trouve confirmée ; mais il n'est nullement démontré que l'acide se soit combiné à la cellulose du papier, il peut simplement se faire que celui-ci renferme des carbonates terreux.

2° Le papier dit Berzélius français, traité de la même manière, ne se comporte ni comme un acide, ni comme une base. Il ne fait pas disparaître la teinte rose de l'eau bouillante et ne sature pas la moindre trace d'acide sulfurique.

3° Le papier Berzélius de Schleicher et Schüll, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique, fait immédiatement disparaître la coloration due à une trace de chaux en excès. Pour ramener la teinte rose, il faut ajouter une quantité d'eau de chaux capable de saturer 0 gr. 0014 d'acide sulfurique. Ce papier se comporte donc comme un véritable acide.

4° Un papier Berzélius suédois, fabriqué depuis plus de cinquante ans, présente, avant tout lavage, une acidité de 0 gr. 0003 environ.

5° Le même papier, lavé par nous à l'acide chlorhydrique très étendu, et traité par l'eau distillée jusqu'à disparition sensiblement complète de toute acidité dans les eaux de lavage (les décantations successives ont été poursuivies pendant vingt-cinq jours), a été essoré à la presse et séché sous cloche en présence de potasse caustique. Malgré ces précautions, le papier est demeuré acide et sature une quantité d'eau de chaux très appréciable, correspondant à 0 gr. 0008 d'acide sulfurique.

6° Ce papier, qui n'a pu être privé des dernières traces d'acide ni par les lavages prolongés à froid, ni par son séjour sur la potasse en vase clos, a été soumis à un lavage très prolongé à l'eau bouillante. Alors, enfin, son acidité se réduit à 0 gr. 0002 d'acide sulfurique, c'est-à-dire sensiblement à celle du point de départ.

(1) Chacun de mes essais a porté sur un filtre de 12 cent. de diamètre.

Ainsi, le papier lavé retient toujours une petite quantité d'acide, quelque complet qu'ait été le lavage à l'eau froide. Telle est la raison pour laquelle, dans les titrages de tartre en liqueur bouillante, il se comporte comme un acide, puisqu'il cède alors à l'eau bouillante les dernières traces d'acide chlorhydrique.

Il m'a paru utile de faire connaître les résultats de ces divers essais, car dans certains dosages, et en particulier dans celui du tartre, la présence d'un filtre non lavé à l'eau bouillante et présentant, par suite, une certaine acidité, si faible soit-elle, peut entraîner des erreurs qui ne sont pas négligeables. Dans le cas du tartre, une erreur par excès de 0 gr. 0005 en acide sulfurique se traduit par une surcharge de 0 gr. 20 de tartre, lorsque le dosage est effectué sur 10 cc. de liquide seulement. Il y a donc lieu de s'assurer que l'on possède un papier aussi neutre que possible, et, dans le cas où l'on n'aurait que du papier acide, on éliminerait les dernières traces d'acidité par un lavage prolongé à l'eau bouillante.

Sur la composition des eaux-de-vie;

Par M. X. ROCQUES.

Ayant eu l'occasion d'examiner des échantillons d'eaux-de-vie types des Charentes, j'ai cru intéressant de réunir, dans le tableau qui termine cette note, les résultats analytiques que j'ai obtenus.

Je me suis procuré ces divers échantillons dans des conditions telles que je crois pouvoir les considérer comme étant des types d'eaux-de-vie authentiques et non additionnées d'alcool d'industrie.

L'analyse a été faite par la méthode du Laboratoire municipal de Paris. Le tableau suivant donne les compositions maxima, minima et moyenne des 16 analyses qui figurent dans le tableau général.

	Proportion de matières volatiles étrangères à l'alcool éthylique exprimées en grammes et par hectolitre d'alcool à 100°		
	Maxima	Minima	Moyenne
Acides	205.31	8.94	66.16
Aldéhydes	49.99	7.37	22.61
Furfurol	2.74	1.01	1.88
Ethers	198.34	100.35	143.45
Alcools supérieurs	304.59	123.72	191.15
Total ou *coefficient d'impuretés totales*	633.86	287.17	425.25
Somme (alcools supérieurs + éthers)	431.07	245.11	334.61
Rapport $\left(\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}\right)$	2.5	0.8	1.38
Coefficient d'oxydation	40.2	4.9	18.57

Si l'on examine attentivement le tableau ci-dessus, on est conduit à faire les observations suivantes :

1° Il y a un écart considérable entre les chiffres maxima et minima. Cet écart dépasse le rapport du simple au double. Il est moins fort si l'on considère, comme le fait M. Lusson (1), la somme (alcools supérieurs + éthers), parce que la proportion des acides qui entrent dans le coefficient d'impuretés est très variable. Dans les résultats consignés ici, la proportion de ces acides varie dans le rapport de 23 à 1.

2° L'indication donnée par M. Lusson, de prendre comme une des bases d'appréciation des eaux-de-vie la somme (alcools supérieurs + éthers), nous paraît donc très logique. En effet, la somme de ces deux éléments est une des données les moins variables dans la constitution des eaux-de-vie. Nous ferons seulement remarquer que, dans les eaux-de-vie vieilles, ce chiffre est très sensiblement plus élevé. Il se produit, pendant le vieillissement, une sorte de concentration de ces deux éléments, leur déperdition n'étant pas proportionnelle à celle de l'alcool et de l'eau.

3° Si l'on considère le rapport entre les alcools supérieurs et les éthers, on remarque que ce rapport est très voisin de 1 dans la généralité des cas. Ce rapport tend à augmenter par le vieillissement des eaux-de-vie. Dans des analyses d'eaux-de-vie de l'Aunis, faites par M. Lusson, ce rapport atteint 3, chiffre supérieur à ce que nous avons eu l'occasion de constater jusqu'à présent.

4° Le coefficient d'oxydation indiqué par M. Lusson, et qui n'est autre que la proportion pour 100 d'impuretés totales de la somme des produits d'oxydation (acides et aldéhydes), nous paraît devoir donner des renseignements fort intéressants pour la conclusion à tirer de l'analyse. Comme il l'a fait observer, ce coefficient fournit une sorte de mesure du vieillissement des eaux-de-vie.

Si nous considérons les trois groupes d'eaux-de-vie, groupes de provenances différentes, nous remarquons que, dans chacun d'eux, le coefficient d'oxydation va en augmentant avec l'âge de l'eau-de-vie, et cela avec une certaine régularité.

Nous remarquons aussi que, dans des eaux-de-vie de même âge, mais de provenances différentes, ce coefficient est très variable. Il ne peut donc être considéré que comme un moyen relatif pour juger de l'âge des eaux-de-vie. Il est assez facile de s'expliquer les différences considérables qu'il y a entre la teneur en acides des diverses eaux-de-vie. On observe, dans la pratique,

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 42.

EAUX-DE-VIE DES CHARENTES

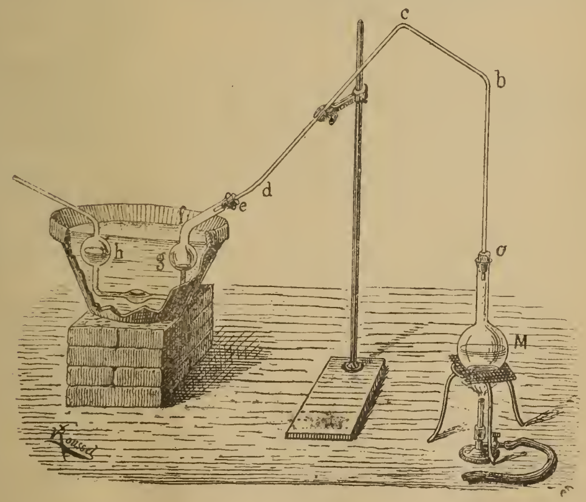
	COGNACS TYPES					COGNACS TYPES					CHAMPAGNE	BORDERIES	PETITE CHAMPAGNE	FIN BOIS	CHAMPAGNE	BORDERIES
	1893	1892	1888	1883	1873	1893	1892	1888	1883	1873	1895	1895	1895	1893	1875	1858
Degré alcoolique apparent à + 15°.	68°	68°	60°	57°	52°	65°	63°	61°	60°	59°	69°.3	66°.9	67°.9	65°.3	52°.4	50°.85
Extrait sec par litre.	4.20	0.48	3.64	2.20	2.04	0.44	0.64	1.12	1.12	1.80	0.16	0.05	0.250	0.16	2.08	2.56
Acides fixes (calculés en acide acétique par litre).	0.014	0.008	0.067	0.071	0.112	»	0.104	0.134	0.217	0.343	0.048	0.024	0.024	0.024	0.252	0.348
Par hectolitre d'alcool à 100°. Acides	8.94	8.94	32.25	36.91	57.94	48.00	68.57	78.68	92.00	138.30	36.36	30.49	33.59	40.43	141.98	205.31
Aldéhydes	7.88	7.37	21.65	26.80	38.07	15.69	18.46	24.78	28.28	40.05	9.26	13.08	14.81	9.75	35.86	49.99
Furfurol	1.31	1.01	1.23	1.16	1.57	2.30	2.71	2.65	2.51	2.53	2.10	1.73	2.74	1.76	1 59	1.26
Éthers	127.19	107.00	115.35	100.35	137.44	182.15	198.34	174.39	159.66	120.20	160.13	116.26	121.39	130.55	154.50	190.36
Alcools supérieurs	198.83	162.85	162.05	205.54	285.07	180.00	174.34	229.50	271.41	304.59	124.72	143.23	123.72	165.31	140.42	186.94
Total (par hectolitre alcool 100°) ou *Coefficient d'Impuretés*	344.15	287.17	332.53	370.76	520.09	428.14	462.42	510.00	553.86	605.67	332.57	304.79	296.25	347.80	474.35	633.86
Somme. Éthers. Alcools supérieurs	326.02	269.85	277.40	305.89	422.51	362.15	372.68	403.89	431.07	424.79	284.85	259.49	245.11	295.86	294.92	377.30
Rapport. $\frac{\text{Alcools supérieurs}}{\text{Ethers.}}$	1.5	1.5	1.4	2.0	2.1	0.98	0.9	1.3	1.7	2.5	0.8	1.2	1.0	1.3	0.9	1.0
Coefficient d'oxydation.	4.9	5.6	16.2	17.2	18.4	14.8	18.8	20.2	21.6	29.4	10.7	14.2	16.3	14.1	37.5	40.2

que les dernières portions de la distillation sont très acides. Suivant donc qu'on arrête la distillation plus ou moins tôt, on fait varier dans une large mesure la teneur acide du produit distillé, sans que les autres éléments aient subi une variation aussi grande. M. Lusson a trouvé 10.9 comme coefficient d'oxydation minimum, alors que nous avons eu, dans une série, un minimum plus de moitié moindre : 4.9. Aussi, dans cette série, le coefficient d'oxydation, bien qu'ayant augmenté progressivement avec l'âge, a-t-il été relativement bien plus bas que celui des autres séries.

5° Les nombres qui donnent les renseignements les plus nets sur la nature des eaux-de-vie sont le coefficient total d'impuretés et la somme (alcools supérieurs + éthers). Le premier est égal à 400 environ, et le second à 300 environ. Les chiffres minima peuvent être un peu inférieurs à ceux que donne M. Lusson, qui indique 250 comme chiffre minima de la somme (alcools supérieurs + éthers).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl. — M. le Dr SONNIÉ-MORET (*Éléments d'analyse chimique médicale*, p. 81). — L'auteur emploie la méthode Kjeldahl pour le dosage de l'a-



zote total dans l'urine et se sert de l'appareil ci-dessus pour effectuer la distillation de l'ammoniaque. Moins dispendieux que celui de Schlœsing, cet appareil donne des résultats aussi exacts; il se compose d'un ballon M de 200-250 cc., pourvu d'un long

col, auquel on adapte un tube abducteur *a, b, c, d, e*, qui, pour un bon fonctionnement, doit avoir à peu près les dimensions suivantes : *a b* = 32 à 35 cent.; *b c* = 16 à 18 cent. ; *c de*, longueur arbitraire ; le diamètre doit être supérieur à 6 millim. A l'extrémité *e*, on adapte, à l'aide d'un bouchon, un tube à azote de Will et Warrentrapp, mais fixé à l'inverse de l'ordinaire ; l'extrémité *e f* doit être assez résistante pour résister à la pression du bouchon reliant le tube abducteur, et les boules doivent avoir une capacité d'au moins 30 à 35 cc. Ce dernier tube plonge dans une terrine pleine d'eau et contient une quantité connue de liqueur acide titrée. A la fin de la distillation, pour éviter une absorption, on aura soin de séparer le tube à boule du tube abducteur avant d'éteindre le feu sous le matras. X. R.

L'acide lactique dans les vins d'Algérie. — M. MULLER (*Bull. Soc. chim.*, *décembre* 1896, p. 1210). — L'auteur signale la quantité anormale d'acide lactique contenu dans certains vins d'Algérie et cherche à en démontrer la provenance. D'après Gayon et Dubourg (1), 100 de levulose donnent, sous l'action d'un ferment spécial :

Mannite.	72.0
Acide lactique.	10.1
Acide acétique.	15.1
Matières non dosées	2.8
	100.0

En examinant le tableau ci-joint, il est aisé de voir que la principale partie de l'acide lactique trouvé ne provient pas, en général, d'une fermentation mannitique du sucre de raisin. Bien que la plupart de ces vins paraissent renfermer les filaments caractéristiques des vins atteints de la maladie de la tourne, ce ne sont pas, à vrai dire, des vins tournés. Ils contiennent tous des proportions normales de tartre et de glycérine, composés qui sont en grande partie détruits dans les vins tournés.

On remarque, au contraire, que les vins analysés contiennent des quantités notables de glucose ; il est donc probable que le ferment de la tourne dédouble d'abord en acide lactique une plus ou moins grande partie du sucre de raisin, et ce n'est qu'après élimination sensiblement complète de ce sucre, que la glycérine et le tartre sont détruits. En Algérie, l'élévation de la température empêche souvent la fermentation alcoolique de se faire complètement et favorise le développement du ferment de maladie dans le vin contenant encore du sucre. X. R.

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1894, p. 114.

COMPOSITION DES VINS DE DIFFÉRENTES RÉGIONS VITICOLES DES DÉPARTEMENTS D'ALGER ET D'ORAN (1)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Alcool pour 100, en volume	10.17	11.05	10.85	11.65	9.85	11.65	11.10	10.30	12.66	12.21	11.51	10.24	13.00	11.75
	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.	GR.
Glycérine	8.25	7.20	6.00	6.92	6.33	8.02	7.04	6.84	7.32	9.30	6.58	6.22	8.46	7.20
Mannite	5.74	3.26	3.92	2.20	0.80	4.24	3.66	1.14	1.09	1.16	1.53	0.69	5.80	1.36
Matières réductrices en glucose	»	4.20	2.60	3.54	»	2.60	2.36	2.31	7.13	4.00	2.10	1.77	3.11	3.37
Acidité due aux acides volatils	3.19	1.96	2.03	1.34	1.36	1.80	2.46	3.00	1.88	1.32	2.20	1.20	1.96	2.44
Acidité due aux acides fixes et aux sels acides	3.87	5.37	4.37	6.33	4.68	4.33	5.30	6.82	4.09	4.17	3.80	6.97	4.49	4.13
Acidité totale	7.06	7.33	6.40	7.67	6.04	6.13	7.76	9.82	5.97	5.49	6.00	8.17	6.45	6.57
Acidité lactique	»	3.45	0.89	3.90	2.10	1.60	2.74	4.54	0.52	1.17	2.23	4.09	1.36	0.52
Acidité succinique	»	1.50	0.66	1.49	1.08	1.21	1.12	1.60	0.71	0.90	0.95	1.49	0.86	1.02
Acide tartrique libre	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00	0.04	0.06	0.09	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.06
Tartre	4.16	3.90	4.01	3.11	3.29	3.44	3.79	4.27	3.48	3.79	2.72	4.06	3.29	3.64
Extrait sec à 100°	29.48	25.32	23.24	26.04	20.00	25.60	25.16	26.40	25.26	24.58	35.00	23.96	31.70	23.82
Extrait dans le vide	»	33.46	30.40	35.46	29.14	36.60	33.96	38.90	32.94	35.80	47.36	33.46	43.00	33.14
Cendres	3.48	3.04	2.52	3.84	3.28	2.24	2.60	4.60	2.12	2.22	4.16	3.42	2.86	[illegible]
Carbonate de potasse des cendres	»	1.22	0.84	1.75	1.75	0.56	»	1.82	0.91	0.92	2.02	1.70	1.32	1.07
Chlorure de sodium des cendres	»	0.20	0.07	traces	0.24	0.03	»	0.13	0.26	0.06	0.48	0.18	0.11	0.23

(1) Ces régions sont : (A) Cherchel ; (B) Marengo ; (C) Fouka ; (D) Boufarik ; (E) Maison-Blanche ; (F) Rouiba ; (G) Ménerville ; (H) Compagnie viticole d'Amoura, dans le département d'Alger ; (I) Tlemcen ; (J) Mansoura, près Tlemcen ; (K) Sidi Bel Abbès ; (L) Oran ; (M) Mascara ; (N) Mostaganem, dans le département d'Oran.

Les compositions de ces vins sont rapportées au litre, sauf en ce qui concerne l'alcool.

L'acidité due aux acides fixes et volatils est évaluée en grammes d'acide sulfurique ; il en est de même de l'acidité totale.

*

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des alliages d'aluminium. — M. J. OTIS HANDY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 766).

Analyse des alliages de cuivre et d'aluminium. — *Dosage du cuivre.* — Ces alliages contiennent 3 à 30 pour 100 de cuivre. Ils ne renferment pas de zinc, ni de nickel.

On dissout 0 gr. 5 ou 1 gr. dans 15 cc. de soude caustique à 33 p. 100 dans un vase conique couvert; on chauffe légèrement, et la dissolution est complète en quelques minutes. On étend à 30 cc. avec de l'eau chaude et on filtre. On lave avec de l'eau chaude. On dissout le résidu, en chauffant avec 5 cc. d'AzO^3H concentré. On refroidit; on ajoute une solution saturée de carbonate de soude jusqu'à redissolution. On titre au cyanure de potassium.

Analyse des alliages de nickel et d'aluminium. — *Dosage du nickel.* — On emploie beaucoup maintenant des alliages à 3 p. 100 de nickel. Cette addition augmente la résistance à l'allongement. 1 gr. de copeaux est dissous dans 15 cc. de soude caustique à 33 p. 100. On étend à 50 cc.; on filtre et on lave à l'eau chaude. On fait passer le résidu dans un vase conique; on ajoute 3 à 5 cc. d'AzO^3H concentré et une goutte d'HCl. On fait bouillir, et, après dissolution, on refroidit et on complète à 250 cc. Dans 100 cc., on détermine le cuivre. On neutralise par l'ammoniaque; on ajoute 2 cc. d'HCl; on chauffe et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre et on lave au sulfure d'ammonium. On calcine soigneusement dans un creuset de porcelaine. On pèse et on dissout dans 5 cc. d'AzO^3H concentré. On dilue à 20 cc.; on ajoute un excès de carbonate de soude et on titre au cyanure. Le liquide séparé par filtration du sulfure de cuivre est amené à l'ébullition, oxydé par 1 cc. d'AzO^3H et précipité par l'ammoniaque. On ne fait pas bouillir, mais on laisse digérer quelques minutes, juste au-dessous du point d'ébullition. On filtre, on lave et on redissout dans 15 cc. d'eau nitrique à 15 p. 100. On dilue à 150 cc. et on précipite encore avec un excès d'ammoniaque, en évitant toute ébullition ou toute digestion prolongée. On filtre et on lave. On calcine et on pèse le peroxyde de fer, etc.

On prend de nouveau 100 cc. de la solution primitive, et on précipite l'oxyde de nickel, l'oxyde de cuivre, le peroxyde de fer, etc., par une solution de soude caustique pure à 33 p. 100, ajoutée en léger excès à la solution bouillante. On fait bouillir un quart d'heure; on filtre; on lave à l'eau chaude. On calcine et on pèse. Du poids trouvé, on déduit les poids d'oxyde de cuivre et de peroxyde de fer trouvés précédemment.

Analyse des alliages de manganèse et d'aluminium. — *Dosage du manganèse.* — On attaque 1 gr. par 30 cc. d'HCl à 33 p. 100. La dissolution terminée, on ajoute 25 cc. d'AzO^3H (D=1.42); on fait bouillir et on concentre à 10 cc. On ajoute 50 cc. d'AzO^3H incolore (D=1.42) et on fait bouillir. On précipite le manganèse par le chlorate de potasse pulvérisé, comme dans les analyses d'acier. (Méthode William.)

Analyse des alliages de chrome et d'aluminium. — *Dosage du chrome.* — On dissout 1 gr. dans 30 cc. d'HCl à 33 p. 100. Après dissolution, on ajoute 50 cc. de SO^4H^2 (D=1.84), et on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches. On refroidit; on ajoute 60 cc. d'eau, et on fait bouillir pendant cinq minutes; si tout le sulfate d'alumine n'est pas dissous, on ajoute du permanganate de potasse jusqu'à coloration rose persistante. On fait bouillir pour décomposer l'excès de permanganate. On filtre sur de l'asbeste lavée, et on dose le chrome dans le liquide filtré, comme dans les analyses d'acier.

Analyse des alliages de tungstène et d'aluminium. — *Dosage du tungstène.* — Dans une capsule, on dissout 1 gr. dans HCl à 33 p. 100. On ajoute 30 cc. d'AzO^3H (D=1.42) et on évapore à sec. On redissout dans 30 cc. d'HCl (D=1.20). On dilue à 90 cc. et on fait bouillir pendant deux heures. On filtre; on lave et on calcine. On obtient ainsi $Si+SiO^2+TnO^3$. On traite par 3 gouttes de SO^4H^2 à 25 pour 100 et 2 cc. d'HCl. On évapore soigneusement; on recalcine et on pèse. On a ainsi SiO^2+TnO^3. On fond avec 1 gr. de carbonate de soude; on refroidit. On met dans une capsule, et on ajoute 15 cc. d'eau et 20 cc. de SO^4H^2 à 25 p. 100. On enlève le creuset et on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches. On refroidit et on redissout dans environ 50 cc. d'eau. On filtre; on lave; on calcine et on pèse la silice (du silicium) et l'anhydride tungstique. On traite par SO^4H^2 et l'acide fluorhydrique; on évapore; on calcine et on pèse de nouveau. La perte égale la silice. On calcule en silicium et on l'ajoute au poids de la silice perdue par le traitement du premier résidu insoluble. On déduit cette somme du poids de silicium, silice et anhydride tungstique trouvé en premier. La différence est l'anhydride tungstique, qu'on calcule en tungstène.

Analyse des alliages de titane et d'aluminium. — *Dosage du titane.* — On dissout 2 gr. de l'alliage dans 50 cc. de solution de potasse caustique à 10 p. 100. On dilue à 125 cc.; on fait bouillir et on filtre aussi rapidement que possible. On lave dix fois à l'eau bouillante. On calcine le résidu dans un creuset de porcelaine; on l'écrase dans un mortier de Wedg-

wood, et on le fond dans un grand creuset de platine avec 10 gr. de bisulfate de potasse. La fusion est conduite exactement ainsi : on choisit un bon brûleur Bunsen, protégé par une cheminée en tôle. On place sur le triangle le creuset, avec une flamme longue de 4 cm. On augmente la chaleur graduellement de façon qu'en dix minutes, le quart inférieur du creuset soit porté au rouge. On le maintient, dix minutes, à cette température en enlevant le couvercle toutes les deux minutes, et faisant tourner le creuset doucement; puis, on augmente la flamme jusqu'à atteindre et à envelopper le sommet du creuset. Cinq minutes de ce traitement font retomber le bisulfate, qui aurait pu s'élever sur les bords. La flamme est baissée et le quart inférieur est chauffé pendant dix minutes. On refroidit; on dissout dans environ 200 cc. d'eau. On filtre; on jette le résidu, si la calcination et le traitement par l'acide fluorhydrique le caractérisent comme silice. S'il contient autre chose, on le refond à nouveau avec 4 gr. de bisulfate de potasse.

Le filtrat contient tout l'acide titanique et l'oxyde de fer. On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à léger précipité permanent, puis on le redissout, avec SO^4H^2 dilué, employé en quantité juste suffisante, puis on ajoute un excès de 1 cc. On dilue à 300 cc. Si la solution paraît riche en fer, on fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à décoloration ; dans le cas contraire, on ajoute seulement un peu de solution d'acide sulfureux pour la réduction. On fait bouillir pendant une heure, en ajoutant de temps à autre un peu de solution d'acide sulfureux. On filtre l'acide titanique à travers un double filtre et on lave à l'eau chaude. On calcine et on pèse l'acide titanique. Si le précipité est jaune, il faut le refondre avec du bisulfate.

Analyse des alliages de zinc et d'aluminium. — *Dosage du zinc.* — On dissout 1 gr. dans 30 cc. d'HCl à 33 p. 100. On dilue à 250 cc. et on chauffe presque à l'ébullition. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité. On filtre ; on fait bouillir ; on oxyde avec 1 cc. d'AzO^3H ; on fait bouillir dix minutes. On neutralise avec une solution de soude caustique, et on rend à peine acide par HCl ; on agite jusqu'à redissolution de l'alumine. On ajoute 10 gr. d'acétate de soude et 500 cc. d'eau ; on fait bouillir et on filtre. On dissout le précipité lavé dans HCl, et on répète la séparation acétique. On chauffe les filtrats à l'ébullition et on fait passer l'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure de zinc sur un double filtre ; on lave à l'eau chaude. On calcine dans un creuset de porcelaine et on pèse l'oxyde de zinc. P. T.

Dosage du phosphore dans l'acier et dans la fonte. — M. G. AUCHY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 955). — Les essais de l'auteur ont porté sur la méthode de dosage du phosphore dans l'acier et la fonte, par précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque et réduction ultérieure de l'acide molybdique par le zinc.

La réduction a lieu suivant la méthode de Jones, dans un appareil nommé *réducteur*, contenant des copeaux de zinc.

Suivant Noyes et Royse, le terme de la réduction est $Mo^2 O^3$; suivant Blair et Wiltfield, on obtient $Mo^{24} O^{37}$.

L'auteur a donné la préférence à l'ancienne méthode d'Emmerton modifiée ; voici, selon lui, le mode opératoire le plus convenable :

Mode opératoire. — Le précipité jaune de phosphomolybdate est dissous dans aussi peu d'ammoniaque que possible, dans le vase conique où a eu lieu la précipitation. On lave le filtre avec de l'eau chaude et on acidifie avec 25 cc. de $SO^4 H^2$ (2 parties d'eau pour une partie d'acide), puis on ajoute 5 gr. de grenaille de zinc, et enfin on chauffe doucement pendant cinq minutes ou jusqu'à ce que le zinc soit presque dissous. On enlève alors le vase du feu et on ajoute un peu de carbonate de soude desséché. Quand l'effervescence a presque disparu, on bouche soigneusement et on refroidit, dans un courant d'eau, sans agitation.

On filtre ensuite la solution, afin de séparer le zinc non dissous, à travers un tampon de coton ; avec l'aide d'une trompe à vide ; on rince le vase conique à trois reprises différentes et on filtre aussi les eaux de lavage. On lave ensuite les parois du vase contenant le liquide filtré, avec la pissette à jet, et on procède au titrage sans autre dilution. Le titrage se fait avec une solution de permanganate de potasse titrée. Le terme de la réduction est $Mo^{12} O^{19}$.

Le facteur de conversion du fer en acide molybdique est 90.76. En d'autres termes, la réduction finale en présence du zinc est $Mo^2 O^3$, qui, après filtration et dilution, devient $Mo^{12} O^{19}$.

Il est nécessaire, dans la pratique de ce dosage, de prendre quelques précautions. La stabilité de $Mo^{12} O^{19}$ étant plus grande en solution concentrée qu'en solution diluée, on devra donc opérer dans un aussi petit volume que possible. On devra employer un grand excès de $SO^4 H^2$ et éviter l'ébullition pendant la dissolution du zinc. Le liquide doit être refroidi avant la filtration du zinc non dissous, et cette opération doit être faite le plus rapidement possible. Lorsque des quantités considérables de phosphore sont présentes, ces précautions peuvent être négligées, sauf le refroidissement avant la filtration, que l'on doit toujours faire. P. T.

Dosage de la chaux dans les phosphates en présence du fer et de l'alumine. — M. Al. MEURICE (*Bull. Assoc. belge des Chim.*, novembre 1896, p. 317). — Se basant sur les recherches de M. A. Lemoine (1) sur le dosage de la chaux, l'auteur admet qu'en précipitant cette base à l'état d'oxalate dans une solution chlorhydrique ou nitrique, renfermant de l'acide phosphorique, de la chaux, du fer, de l'alumine, de la magnésie, etc, tout l'acide phosphorique reste en solution, moins la faible quantité précipitée sous forme de phosphates de fer et d'alumine. Si le précipité obtenu est filtré, lavé, calciné et redissous dans HCl faible, puis traité par l'ammoniaque à l'ébullition, le fer et l'alumine se précipitent à l'état de phosphates et la liqueur renferme la chaux à l'état de pureté. Celle-ci est précipitée de nouveau à l'état d'oxalate, filtrée, séchée, calcinée et pesée.

Les essais entrepris pour s'assurer de l'exactitude de la méthode ont donné des résultats concordants.

C'est ainsi que, dans une liqueur contenant 2 gr. 8020 de chaux par litre, l'auteur a obtenu les résultats suivants :

	a	*b*	*c*	*d*
En présence d'acide phosphorique	2.8003	2.8021	2.8027	2.8018
En présence d'acide phosphorique et de chlorure ferrique.	2.8020	2 8031	2.8024	2.8022
En présence d'acide phosphorique et de sulfate d'alumine	2.8001	2.8026	2.8013	2.8017
En présence d'acide phosphorique, de chlorure ferrique, d'alumine et de magnésie	2.7999	2.8017	2.8013	2.8024

Ces résultats, remarquables par leur concordance, montrent l'avantage de cette méthode, tant au point de vue de la rapidité que de l'exactitude des résultats obtenus. X. R.

Dosage du fer dans le sang. — M. le Dr A. JOLLES (*Monatscheft f. Chemie*, novembre 1896). — En raison de la difficulté que présente le dosage exact de l'hémoglobine, le dosage du fer dans le sang présente une grande importance, car de la teneur en fer on peut tirer celle en hémoglobine. L'auteur indique, dans ce but, deux procédés simplifiés :

(1) *Bull. Assoc. belge des Chim.*, t. X, p. 124.

1° *Dosage pondéral.* — On évapore, dans une capsule, de 3 à 5 gr. de sang, d'abord au bain-marie, puis sur un bec Bunsen, jusqu'à calcination complète. On reprend à froid par 5 cc. H Cl concentré ; on ajoute, cinq minutes après, 2 à 3 cc. d'eau distillée, et on évapore à sec au bain-marie.

Le résidu est repris à nouveau, comme ci-dessus, évaporé à sec et repris une dernière fois par l'eau distillée chaude. Le fer est ensuite précipité par une solution de nitroso-β-naphtol à l'état de nitroso-β-naphtolate de fer. Pour une prise d'essai de 3 gr. de sang, on ajoute 5 cc. de réactif, préparé en dissolvant 1 gr. 2 de nitroso-β-naphtol dans 100 cc. d'acide acétique à 50 p. 100 (516 de nitroso-β-naphtol correspondent à 56 de fer). Après la précipitation, on agite convenablement ; on laisse déposer et on filtre, en ayant soin d'humecter préalablement le filtre avec de l'acide acétique à 50 p. 100. On lave avec de l'acide à 50 p. 100, jusqu'à ce que la liqueur passe presque incolore. Après dessiccation à 100 degrés, on calcine et on pèse l'oxyde de fer.

2° *Dosage colorimétrique.* — Le principe de la méthode est d'amener le fer à l'état de peroxyde, en solution chlorhydrique, et de comparer la teinte obtenue avec le sulfocyanure, avec celle donnée par une liqueur ferrique type. On opère dans des tubes gradués ; la dilution qu'on doit faire subir à la liqueur pour ramener la teinte type permet d'évaluer la teneur en fer. L'avantage de cette méthode est d'être rapide et de n'exiger que peu de liquide, soit 50 millim. c. de sang prélevés à l'extrémité du doigt, par succion avec une pipette capillaire. C. F.

Dosage du fer dans l'urine. — M. le Dr A. JOLLES (*Pharmaceutische Post*, 1897, p. 59). — Les données sur le coefficient d'élimination du fer dans l'urine sont relativement très rares ; cela tient, en grande partie, aux inconvénients du mode opératoire employé, et surtout à la préparation des cendres d'une quantité importante de liquide, ce qui est long et assez pénible. La méthode de dosage du fer du docteur A. Jolles, étant plus simple et plus exacte, lui a permis de faire des déterminations assez nombreuses.

On fait les cendres d'une petite quantité d'urine ; on lave à l'eau et on reprend par HCl concentré. On suit alors le mode opératoire indiqué ci-dessus (voir *Dosage du fer dans le sang*).

Le docteur Jolles a dosé le fer dans l'urine de vingt individus en bonne santé et a constaté que l'élimination journalière oscille entre 4 milligr. 6 et 9 milligr. 6. La moyenne est 7 milligr. 1.

C. F.

Dosage volumétrique des lessives alcalines contenant de l'alcali libre et des carbonates alcalins; virage de la phénolphtaléine et du méthylorange. — M. W. KUSTER (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1896, p. 127). — L'auteur résume ainsi les essais qu'il a effectués :

1° Des diverses méthodes proposées pour le dosage titrimétrique de l'alcali libre et de l'alcali carbonaté dans les lessives alcalines, la méthode au chlorure de baryum de Cl. Winckler (titrage direct de la solution contenant le précipité, avec la phénolphtaléine comme indicateur) est la seule qui fournit avec certitude des résultats exacts (alcali libre). Pour l'alcali total, on emploie le méthylorange comme indicateur.

2° Contrairement à ce qui a été publié, le méthylorange est fortement coloré par l'acide carbonique.

3° La phénolphtaléine est colorée par les solutions étendues de carbonates alcalins, également à l'encontre de ce qui a été dit jusqu'ici. La coloration est affaiblie par la présence de sels de soude à acide fort et par celle de l'acide carbonique, mais elle ne disparaît que par une grande quantité de cet acide libre. Cet indicateur n'est donc pas employable pour un titrage exact.

C. F.

L'antipyrine comme réactif des nitrites. — M. SCHUYTEN (*Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 4). — Pour la recherche de l'antipyrine, on emploie l'acide nitreux, qui donne une coloration verte par formation de nitrosophényldiméthylpyrazolone. L'auteur fait usage de la réaction inverse pour la recherche des nitrites.

On prépare une solution de 1 partie d'antipyrine dans 100 d'acide acétique à 10 p. 100, et, à 5 cc. de cette liqueur, on ajoute 5 cc. du liquide à essayer. La coloration verte se produit encore avec une solution de nitrite au 1/20,000. Les sels de fer, les oxydants, les acides sulfurique et chlorhydrique gênent la réaction. Au contraire, un grand nombre de sels métalliques et de matières organiques, notamment celles des eaux, sont sans influence sur la formation de nitrosoantipyrine. On peut même doser les nitrites colorimétriquement par cette réaction.

C. F.

Essai et dosage de l'aldéhyde formique. — M. J. BIRD (*Amer. Journ. of. Pharm.*, 1896, p. 617). — *Recherche qualitative.* — Le nitrate d'argent ammoniacal est peu sensible.

Le *réactif de Schiff*, composé de rosaniline, de sulfite de soude et d'HCl, est incolore et donne, avec les aldéhydes, une couleur

rouge violet. Selon Hehner, le meilleur mode opératoire est le suivant : distiller 25 cc. du liquide à examiner, et ajouter quelques gouttes de réactif ; la couleur rose, due à l'oxydation, disparaît bientôt, tandis que la teinte violette due à l'aldéhyde se développe.

Les autres aldéhydes offrent ce même caractère.

Essai à la diphénylamine (Richmond et Boseley). — On distille le liquide à examiner ; on recueille le liquide distillé dans une solution sulfurique de diphénylamine, ne contenant pas d'excès d'acide. S'il y a du formol, un précipité blanc, floconneux, se dépose, souvent nuancé de vert. Cet essai est moins délicat que ceux de Schiff et de Hehner.

Essai de Hehner.— On ajoute une goutte de lait à l'échantillon et on verse lentement le mélange à la surface d'une certaine quantité de SO^4H^2 concentré, contenu dans un tube à essai. Lorsqu'il y a une trace de formol, un anneau bleu se forme à la surface de contact. Cette réaction n'a pas lieu avec l'aldéhyde ordinaire, ni avec un excès de formol. La solution, dans ce dernier cas, doit être diluée. Cette réaction est très sensible et permet de déceler 1/200,000 de formol. Pour rechercher le formol dans le lait, on évite la distillation en diluant le lait avec un égal volume d'eau et ajoutant avec soin SO^4H^2 à 90-94 p. 100.

En l'absence de formol, une faible teinte verdâtre apparaît à la zone de contact.

Essai à l'acide phénylsulfurique. — Permet de déceler toutes proportions de formol. Au distillat de l'échantillon du lait ou de tout autre liquide, on ajoute une goutte de solution aqueuse diluée de phénol, et on verse le mélange sur SO^4H^2 concentré. Une brillante coloration cramoisie apparaît à la ligne de contact. On ne doit employer que très peu de phénol. Dans une solution au 1/200,000, il y a, au-dessus de l'anneau, une zone blanche laiteuse, et, pour 1/100,000, un précipité blanc ou rosé.

L'aldéhyde ordinaire donne un précipité orange.

Le *réactif de Nessler* donne un précipité jaune avec une solution au 1/200.000. Avec des solutions au 1/50,000 ou 1/100,000, on observe une opalescence jaune, qui donne ensuite un volumineux précipité orange, brunissant par la chaleur et déposant le métal réduit.

Essai microchimique (Remijn). — L'échantillon est distillé avec de l'eau ; une goutte est évaporée sur une lame de verre avec une goutte d'ammoniaque, et le résidu cristallisé est humecté d'un excès de bichlorure de mercure. Il se forme aussitôt des cristaux hexaédriques, qui deviennent octaédriques après quelque temps.

Dosage du formol. — 1° La solution peut être dosée directement par une solution titrée d'ammoniaque, en employant l'acide rosolique comme indicateur de la transformation en hexaméthylèneamine.

2° On peut ajouter un excès d'ammoniaque titrée, et doser l'excès par un acide titré.

3° La solution peut être évaporée à siccité, avec un excès d'ammoniaque titrée. On pèse ensuite l'hexaméthylèneamine. On calcule le formol d'après la formule suivante :

$$6\,CH^2O + 4\,AzH^3 = (CH^2)^6\,Az^4 + 6\,H^2O.$$

4° La solution contenant le formol peut être chauffée pendant plusieurs jours en vase clos avec un excès connu d'hydrate de soude ; il se forme de l'alcool méthylique et du formiate de soude. On titre l'excès de soude. P. T.

Recherche de l'huile de sésame dans l'huile d'olive. — M. A. CAVALLI (*Il Selmi*, 1896, p. 166). — Le procédé de Baudouin peut être inexact et incertain : 1° parce que la coloration rose peut se produire avec une huile d'olive pure; 2° parce que la coloration est incertaine en présence d'une faible quantité d'huile de sésame; 3° parce que la coloration rose peut être due à d'autres huiles. Du reste, la solution chlorhydrique de sucre, abandonnée à elle-même, se colore spontanément en rose. L'auteur caractérise l'huile de sésame par la réaction suivante : dans un tube à essai, introduire 6 cc. de l'huile à examiner; ajouter un mélange de 3/5 HCl et de 2/5 AzO^3H (ce mélange est préparé extemporanément en versant AzO^3H sur HCl). L'huile de sésame pure se colore instantanément en rouge vif, si l'on agite sans émulsionner. En agitant d'abord légèrement, on observe une teinte bleue à la limite de séparation de l'huile et du réactif ; cette teinte bleue passe au vert, puis au rouge vif persistant.

Si l'huile d'olive est mélangée à de l'huile de sésame, on observe, *immédiatement* après l'agitation, le liquide qui reste sous l'huile; ce liquide sera plus ou moins coloré en rose, suivant la quantité d'huile de sésame. Il faut avoir soin d'agiter sans émulsionner le liquide. A. D.

Influence sur la composition du vin de l'emploi de tonneaux trop fréquemment soufrés. — M. W. FRÉSENIUS (*Apoth. Zeit.*, 1896, p. 937). — Deux échantillons d'un vin blanc du Rhin, de tonneaux différents, furent soumis à l'auteur pour y doser l'acidité. Ils contenaient respectivement :

	1	2
Acidité libre par 100 cc. (en acide tartrique) . .	0.754	0.716
Acidité volatile — (en acide acétique). . .	0.082	0.071
Acidité fixe par 100 cc. (en ac. tartrique)	0.652	0.628
Acide sulfurique	0.132	0.120
(correspondant de sulfate de potasse)	0.288	0.261

Le négociant, qui était certain d'avoir expédié un vin normal et ne possédant pas de goût acide, fit une enquête, et on découvrit que la transformation du liquide était le fait des tonneaux employés. Ceux-ci étaient restés inoccupés pendant plusieurs années et avaient été, durant ce temps, régulièrement soufrés chaque mois. Avant de les employer, on les avait lavés à l'eau bouillante, et ils étaient restés remplis d'eau froide pendant quelques jours.

Afin de vérifier l'altération du vin dans ces conditions, plusieurs tonneaux semblables ont été échaudés, rincés, remplis d'eau froide pendant quelque temps, vidés, puis remplis, l'un de vin provenant du même foudre que le vin incriminé, l'autre avec de l'eau de source.

Les deux tonneaux restèrent trente-sept jours bouchés. On fit alors l'analyse de leur contenu :

	EAU DE LAVAGE CHAUDE		EAU DE SOURCE		VIN	
	Avant l'emploi.	Après le lavage des tonneaux.	Avant l'emploi.	Après trente-sept jours de séjour dans le tonneau.	Vin du foudre.	Vin ayant séjourné trente-sept jours dans le tonneau.
Acidité libre.. .	0	0.131	0	0.217	0.514	0.941
Acides volatils.	»	»	»	»	0.052	0.112
Acides fixes . .	»	»	»	»	0.449	0.800
Acide sulfurique	0.020	0.093	0.017	0.135	0.047	0.255
Sulfate de potasse	0.044	0.202	0.037	0.294	0.102	0.555

C. F.

Séparation des matières albuminoïdes du lait. — M. le Dr A. SCHLOSSMANN (*Apoth. Zeit.*, 1896, p. 884).— La séparation quantitative de l'albumine et de la caséine dans le lait s'effectue de la manière suivante : on prend 10 cc. de lait (quelle que soit son origine), que l'on dilue de 3 à 5 parties d'eau, et que l'on chauffe à 40 degrés au bain-marie. On ajoute 1 cc. de solution concentrée d'alun de potasse en agitant. Il se forme un précipité floconneux, qui doit tomber rapidement. Si le précipité se dépose mal, on ajoute à nouveau et graduellement de l'alun par

1/2 cc., jusqu'à précipitation complète. On doit attendre une demi-minute après chaque addition d'alun. La température doit rester constante à 40 degrés. Un faible excès d'alun n'est pas nuisible. On filtre ensuite. On facilite la précipitation de la caséine du lait de femme en additionnant préalablement celui-ci de chlorure de sodium, et on évite le passage du précipité au travers du filtre au moyen de phosphate de chaux en suspension dans le liquide, qui retient mécaniquement les parcelles ténues. Quand on a obtenu un filtrat absolument limpide, ce qui n'a lieu qu'après deux ou trois passages sur le filtre, on lave le précipité avec de l'eau, et on extrait la graisse dans l'appareil de Soxhlet. Enfin, le filtre dégraissé est comburé d'après la méthode de Kjeldahl, et l'azote trouvé calculé en caséine.

Le filtratum obtenu contient l'albumine. On y ajoute 10 cc. de solution de tannin, dans lequel on a dosé, au préalable, l'azote. Le volumineux précipité obtenu est filtré, lavé à trois reprises et comburé comme le précédent. L'azote trouvé est transformé par le calcul en albumine et globuline.

On doit faire une opération de contrôle en dosant l'azote total sur 10 cc. de lait.

Si l'on veut séparer la globuline de l'albumine, on ajoute au liquide clair, séparé de la caséine, un excès de sulfate de magnésie. Il se forme à la longue un trouble, puis une séparation d'une matière blanche, volumineuse, surnageant le liquide. On filtre ; on lave au sulfate de magnésie saturé, et on obtient ainsi la globuline pure.

C. F.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **jeune homme** de 19 ans, élève de l'École de physique et de chimie, désire entrer dans un laboratoire. S'adresser à Mme Petit, 9, rue de l'Abbé-Fleury, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

Un **jeune chimiste**, au courant des analyses industrielles et commerciales, ayant été employé dans deux industries différentes, demande une situation. S'adresser à M. Ingé, 3, boulevard Saint-Germain, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

9307. — Paris. Impr. Éd. Durut, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du bitartrate de potasse dans les vins;

Par M. L. MAGNIER DE LA SOURCE.

MM. Berthelot et de Fleurieu, dans leur magistrale étude sur le dosage de l'acide tartrique, de la potasse et du bitartrate de potasse (1), ont montré toutes les imperfections du procédé de dosage du tartre *par évaporation.*

Ce procédé est d'une application pénible, il nécessite l'emploi d'un volume de vin considérable, des cristallisations fractionnées, et, chose plus grave, il peut conduire à des résultats très éloignés de la vérité, toutes les fois que le vin sur lequel on opère renferme des proportions notables d'acide éthyltartrique.

Malgré ces critiques absolument justifiées, le procédé n'a pas été abandonné. Tour à tour, MM. Pasteur (2), Robinet (3), Reboul (4), Henri Gautier (5), se sont efforcés de le perfectionner. On m'excusera donc de venir, à mon tour, proposer une modification qui me semble de nature à donner à cette méthode un caractère plus pratique et une exactitude bien suffisante dans l'immense majorité des cas, sans toutefois la mettre entièrement à l'abri des causes d'erreur qui lui sont inhérentes.

I

1er *mode opératoire.* — Dans un petit cristallisoir de 7 à 8 cm. de diamètre, on introduit 10 cc. de vin, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée en vase clos, sur l'acide sulfurique.

On prépare en même temps une solution *S* de tartre à 1 gr. par litre dans l'eau alcoolisée à 10 ou 12 pour 100, et, à cette liqueur, on ajoute un excès de sulfate de potasse pur, c'est-à-dire une quantité plus que suffisante pour la saturer à la température ambiante.

Après évaporation complète du vin, ce qui nécessite trois jours au maximum, on filtre la liqueur *S*, et on en mesure 10 cc. qu'on laisse écouler sur le résidu sec du vin. Tous les éléments constitutifs de l'extrait se dissolvent presque immédiatement, avec la même facilité que dans l'eau alcoolisée pure, sauf la

(1) Berthelot et de Fleurieu. — *Annales de phys. et de chim.*, IVe série, t. V, p. 177.
(2) Pasteur. — *Études sur le vin.*
(3) Robinet. — *Manuel d'analyse des vins.*
(4) Reboul. — *Journal de pharm. et de chim.*, août 1880.
(5) Henri Gautier. — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXIV, p. 298.

crème de tartre et le sulfate de potasse que le vin peut contenir.

On jette aussitôt la dite solution sur un petit filtre de 0 m. 035 de rayon, et on achève le lavage avec la liqueur *S*, en évitant, autant que possible, de faire tomber les cristaux sur le filtre.

Quand celui-ci est bien égoutté, on traite les cristaux contenus dans le cristallisoir par de l'eau chaude qui les dissout; on introduit le liquide ainsi obtenu dans un petit vase conique, sur lequel on place le filtre, qu'on lave ensuite soigneusement à l'eau chaude d'abord, bouillante à la fin, de manière à ne laisser échapper aucune parcelle du tartre qui a pu y tomber. Le contenu du vase conique est enfin porté à l'ébullition, et son acidité est déterminée par addition d'eau de chaux ou de baryte, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur. La liqueur titrée employée doit être faible et ne pas saturer plus de 0 gr. 005 de crème de tartre par cc.

Avec une telle liqueur, un vin qui, dans l'essai précédent, exigera 4 cc. de solution alcaline pour sa saturation, renferme 2 gr. de bitartrate de potasse par litre.

J'ai adopté, comme dissolvant et comme liquide de lavage, la solution *S*, parce que cette dernière, sans renfermer un volume considérable d'alcool, présente, sur la solution saturée de tartre dans l'eau pure ou dans l'eau légèrement alcoolisée, l'immense avantage de ne tenir en dissolution que 0 gr. 3 environ de tartre par litre à la température ordinaire du laboratoire.

Dans ces conditions, l'erreur provenant de l'évaporation sur le filtre et de l'acidité du liquide qui imprègne le filtre lui-même, à la fin de l'opération, est absolument négligeable et ne saurait influencer les résultats.

II

2e *mode opératoire.* — On évapore rapidement au bain-marie 100 cc. de vin additionné d'environ 1 gr. 50 de sulfate de potasse pur. Lorsque le volume du liquide est réduit à 15 cc., on retire la capsule du bain-marie, et on abandonne son contenu à la cristallisation pendant quarante-huit heures dans un lieu frais. Au bout de ce temps, on décante la vinasse sur un petit filtre, et on lave les cristaux, ainsi que le filtre, avec la solution *S*.

Le titrage s'effectue ensuite comme il a été dit ci-dessus. Il est préférable, toutefois, d'employer une eau de baryte plus concentrée (1 cc. = 0 gr. 025 de tartre, par exemple). La fin de l'opération gagne en netteté, car le virage se produit avec une seule goutte.

On comprend aisément pourquoi, en opérant de la sorte, la correction due à la solubilité du tartre dans la vinasse devient superflue.

Cette vinasse, étant saturée de sulfate de potasse, ne saurait tenir en dissolution plus de 0 gr. 4 de tartre par litre, et, comme les 15/100 de 0 gr. 4 représentent 0 gr. 06, la correction ne saurait modifier utilement la première décimale du résultat rapporté au litre, surtout si l'on observe que toutes les autres causes d'erreur tendent à produire un écart par excès.

Il convient de remarquer, en terminant, que ce mode de dosage du tartre ne peut être employé ni lorsque le vin renferme une proportion notable d'acide éthyltartrique, ni lorsque la proportion initiale de la potasse n'est pas sensiblement supérieure à la dose nécessaire pour former du bitartrate avec l'acide tartrique, ce qui se rencontre d'ailleurs bien rarement dans les vins de consommation courante.

Sur les phosphates naturels et industriels ;

Par M. Henri LASNE.

Dosage de très petites quantités d'alumine. — Il me reste un dernier mot à dire à ce sujet : la méthode, telle que je l'ai décrite, convient très bien dans les cas ordinaires où la proportion d'alumine dépasse 1/2 pour 100. Elle peut même s'appliquer à des proportions moindres, car on peut, plus facilement qu'avec aucune des autres méthodes exactes, augmenter la prise d'essai. Cependant, au-dessous de 1/1,000, il y a avantage à modifier un peu le début, ainsi que je vais l'indiquer. Grâce à cette modification, j'ai pu doser avec certitude des quantités inférieures à 1/10,000, et rien n'empêcherait d'aller au delà, si l'on y trouvait quelque intérêt.

Pour cela, il faut débuter par des précipitations fractionnées.

On sait que, si l'on neutralise progressivement une solution acide contenant un mélange de phosphate de chaux et de phosphate d'alumine, ce dernier se précipite d'abord ; mais, de quelque façon qu'on s'y prenne, qu'on opère à froid, en acidulant par l'acide acétique et en laissant longtemps digérer, ou qu'on opère à l'ébullition, la séparation n'est jamais complète. J'ai constaté que, dans des conditions d'acidité telles que le précipité ne contienne encore que le quart de l'alumine, ce précipité renfemait déjà de la chaux en quantité dosable ; qu'en allant jusqu'au point où le précipité contient la moitié de son poids de phosphate de chaux, il restait encore en solution une quantité d'alumine qui n'était pas négligeable. C'est pourquoi tous les procédés basés sur la séparation des phosphates de sesquioxydes en liqueur légèrement acide sont absolument erronés et ne conduisent pas deux fois au même résultat. Le précipité qu'on pèse ne contient pas toute l'alumine et est plus ou moins chargé

de chaux : cela ne ressemble à rien, et l'on est amené à juger de plus en plus sévèrement la conduite des chimistes qui continuent à appliquer la méthode acétique, dont l'inexactitude est si facile à constater.

Mais, puisque le phosphate d'alumine se précipite dans les premières portions, si l'on accepte de précipiter avec lui beaucoup de phosphate de chaux, soit par exemple cent fois davantage, il ne reste plus d'alumine en solution, et cela avec plus de certitude encore si l'on fractionne l'opération.

Prenons comme exemple le dosage de l'alumine dans les os de bœuf bien nettoyés. La quantité d'alumine est si faible, qu'il me paraît impossible, non seulement de la doser, mais même de la reconnaître par les méthodes ordinaires.

On pèse 125 gr. d'os de bœuf bien nettoyés et débouillis, séchés à 100 degrés et réduits en poudre. On les calcine, puis on les dissout dans l'acide chlorhydrique pur. Cette solution, étendue au volume de 2 litres, est neutralisée par le carbonate de soude (ou l'ammoniaque), jusqu'à ce qu'elle prenne un aspect légèrement opalin et ne s'éclaircisse pas après une longue agitation. A ce moment, on y ajoute 3 gr. de carbonate de soude (ou la quantité correspondante d'ammoniaque), et l'on agite pendant une heure le mélange au moyen d'un courant d'air. On obtient ainsi un précipité, qu'on recueille et qu'on lave sommairement ; puis, on recommence la même opération sur la liqueur filtrée, et encore une troisième fois. Les trois précipités réunis représentent 10 à 12 gr. de phosphate de chaux contenant toute l'alumine.

Ces précipités sont redissous, puis la solution, amenée au volume de 500 cc. environ, est précipitée trois fois, comme ci-dessus, mais en n'employant chaque fois que 0 gr. 3 de carbonate de soude, ou son équivalent d'ammoniaque. On rassemble ainsi toute l'alumine de la substance dans un précipité de phosphate pesant un peu plus de 1 gr. Ce précipité est dissous dans l'acide, la solution évaporée à sec, car la silice a pu accompagner l'alumine, et enfin traitée comme un phosphate ordinaire. Comme on prend les 4/5 de la solution, après traitement par la soude, le résultat définitif se rapporte à 100 gr. de matière.

On a ainsi obtenu 0 gr. 0155 de phosphate d'alumine, ce qui est un poids suffisant pour ne laisser aucun doute dans l'esprit ; il correspond à 0.0065 d'alumine pour 100.

Pareille opération a été faite sur des dentelles d'os de boutonniers calcinées et sur des os dégélatinés très purs ; on a obtenu 0.0060 et 0.0078 pour 100 d'alumine, d'où il résulte que les os

contiennent bien un peu d'alumine, mais en quantité inférieure à 1/10,000 de leur poids.

Cette étude sur les os était motivée par mes recherches sur les moyens de constater la pureté des superphosphates d'os ; il est clair, d'après ce qui précède, que la présence de l'alumine est un indice d'adultération, quand elle se trouve en quantité notable ; c'est un sujet sur lequel je reviendrai.

La méthode que je viens d'indiquer se prête à une très grande élasticité, car, en opérant sur 1 k. 250, au moyen de trois séries de précipitations fractionnées, on obtiendrait facilement des chiffres de l'ordre du millionième ; cela ne présenterait pas de difficulté sérieuse. Au contraire, quand la proportion est comprise entre 1/1,000 et 1/10,000 comme dans les superphosphates d'os frais, il suffit de prendre 12 gr. 5 et de réduire au 1/10 environ par une seule série de précipitations. J'ai déjà eu souvent l'occasion de le faire.

La possibilité de rechercher et de doser de très petites quantités d'alumine en présence des phosphates, me paraît avoir quelque intérêt au point de vue physiologique, la présence de l'alumine en petite proportion dans les tissus organisés, végétaux ou animaux, n'ayant pu être constatée jusqu'ici avec toute l'exactitude nécessaire.

Procédé rapide de recherche du chromate de plomb dans les papiers enveloppant les denrées alimentaires;

Par M. J. WOLFF.

Parmi les colorants jaunes les plus employés dans l'industrie, figure le chromate de plomb. Malheureusement, son emploi n'est pas limité à la seule peinture, car les chocolats et les bonbons de toute nature sont fréquemment enveloppés dans des papiers colorés par ce sel. Les enfants sont donc particulièrement exposés à des accidents provoqués par l'absorption d'une petite quantité de cette matière toxique.

Pour reconnaître celle-ci d'une manière prompte et sûre, il suffit d'employer le procédé suivant : on découpe un carré d'environ 5 cm. du papier suspect, et on le place, sans le plier, au fond d'une petite capsule de porcelaine à fond plat ; on l'arrose avec de l'alcool à 90° ; lorsque le papier a été bien imprégné, à l'aide d'une baguette de verre, on rejette tout l'alcool qui n'a pas été absorbé, et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, que l'on promène à la surface du papier. Au bout de quelques instants, il se dégage de l'aldéhyde, que l'on reconnaît à son odeur caractéristique, et le papier se colore en vert. Cette coloration est

due au sesquioxyde de chrome, formé par suite de l'action de l'acide chromique sur l'alcool.

On étend le nitrate de plomb, formé pendant cette réaction, de 10 à 15 cc. d'eau, et on décante le liquide dans un tube à essai. Dans la majorité des cas, il suffit d'ajouter au liquide quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 pour 100, pour qu'il se forme immédiatement un précipité jaune d'iodure de plomb, soluble dans l'eau bouillante, et cristallisant par refroidissement en paillettes d'un jaune nacré. Si l'on avait mis un trop grand excès d'acide nitrique, le précipité ne se produirait pas ; il faudrait, dans ce cas, évaporer à sec au bain-marie et reprendre par l'eau avant d'y ajouter l'iodure de potassium.

Si le papier est coloré en jaune par du chromate de zinc, corps inoffensif, il ne se produira, dans les mêmes conditions, aucun précipité.

Lorsqu'on se trouve en présence d'un papier vert, coloré par un mélange de chromate de plomb et de bleu de Prusse, ce procédé est également avantageux. Après avoir traité le papier comme précédemment par l'alcool et l'acide nitrique, on constate le dégagement d'aldéhyde, et on caractérise le plomb comme plus haut. Lorsqu'on a décanté l'eau, la couleur bleue du papier apparaît nettement. On caractérise alors le bleu de Prusse par les réactifs ordinaires (La potasse et la soude le décolorent entièrement).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du soufre dans le fer, l'acier et la fonte. — M. LUCAS (*Bull. Soc. Chim.*, janvier 1897, p. 150). — L'auteur applique la méthode de dosage colorimétrique du plomb qu'il a indiquée précédemment (1). L'hydrogène sulfuré, provenant de l'attaque du métal par un acide, précipite le plomb, équivalent pour équivalent, et la coloration du sulfure formé est comparée à celle d'une solution connue. Le ballon d'attaque communique, par un tube à robinet, avec un appareil producteur d'hydrogène ; il est surmonté d'un entonnoir jaugé à 50 cc. et 100 cc., d'un réfrigérant suivi d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, et enfin d'un tube d'Osmond. 1 gr. de métal étant placé dans le ballon, on chasse l'air par un courant d'hydrogène, et on fait couler par l'entonnoir 50 cc. de SO^4H^2 au 1/10e et 50 cc. d'HCl étendu de moitié. On chauffe et on termine l'attaque à l'ébullition ; l'hydrogène sulfuré est reçu dans une solution d'oxyde de plomb dans la potasse (2 gr.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 150.

de plomb par litre). Le sulfure, filtré, lavé à l'eau froide, est mis en contact avec une solution d'acide acétique, qui dissout le carbonate ; on lave ensuite jusqu'à ce que les eaux de lavages ne soient plus acides. Le sulfure est redissous dans 1 ou 2 cc. d'AzO^3H et lavé à l'eau bouillante ; l'acide est neutralisé par la soude à 30 p. 100, dont on ajoute un excès de 2 gouttes. On étend de manière à avoir environ 0 gr. 001 de plomb par 50 cc., et on ajoute 5 gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Les types de comparaison sont préparés avec une solution d'azotate neutre de plomb (1 gr. par litre) et additionnés d'un volume d'azotate de soude (638 gr. par litre) égal à la soude versée précédemment, puis de 2 gouttes de soude ; on les étend au même volume, et on les traite par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les résultats ainsi obtenus sont très constants, et cette méthode rapide pourra être employée avec avantage pour les métaux purs. X. R.

Comparaison des méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans le fer, l'acier et la fonte. — M. LUCAS (*Bull. Soc. chim.*, janvier 1897, p. 144). — L'auteur passe en revue les différentes méthodes de dosage du phosphore et du soufre et montre, dans deux tableaux trop détaillés pour être reproduits ici, que les différences constatées entre diverses séries de méthodes sont dues aux imperfections communes à chaque série.

Phosphore. — Toutes les méthodes de précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque donnent des résultats trop faibles : le phosphomolybdate reste en partie dissous ; la présence de AzO^3H et SO^4H^2 paraît indifférente. L'insuffisance du réactif molybdique est une cause d'erreur assez générale ; en présence du fer, un grand excès est nécessaire, et une proportion de 3 parties d'acide molybdique pour 2 parties de fer est suffisante et presque toujours nécessaire. Elle ne dispense pas d'ajouter des sels ammoniacaux et d'élever à 80 degrés la température.

Dans la séparation de l'acide phosphorique par entraînement avec l'acétate basique de fer, il est nécessaire d'en employer 3 ou 4 fois plus que l'acide à entraîner ne peut en saturer, et de n'ajouter la liqueur molybdique qu'après avoir évaporé pour que la liqueur soit exclusivement azotique. On peut éviter cette évaporation en employant la liqueur magnésienne pour effectuer la précipitation.

Soufre. — L'attaque du métal par HCl et SO^4H^2 met en liberté tout le soufre, mais il est nécessaire de faire passer les gaz dans un tube chauffé au rouge pour que tout le soufre soit à l'état d'acide sulfurique ; l'attaque du métal dans le tube chauffé au rouge donne les mêmes résultats.

L'oxydation du soufre et le dosage de l'acide sulfurique donne des résultats certains; la pesée du sulfure n'est ni certaine ni sensible; il en est de même pour le dosage du métal précipité.

X. R.

Analyse des graisses comestibles et industrielles et recherche de leurs falsifications. — MM. MUNTZ, DURAND et MILLIAU (*Rapport dressé conformément aux instructions ministérielles du* 30 *avril* 1895 [*ministre de l'agriculture*] *et du* 9 *juillet* 1895 [*ministre de la marine*], *publié dans le Bulletin du ministère de l'agriculture* 1896). — Les auteurs donnent la description et le mode de fabrication des différentes qualités de graisse de porc: ils étudient la préparation des suifs, ainsi que la fabrication et l'épuration de l'huile de coton qui entre, dans la composition des graisses alimentaires.

Analyse chimique. — Les graisses naturelles contiennent toujours des acides gras et des impuretés qu'il est nécessaire d'éliminer pour obtenir des résultats précis.

On épure les matières grasses soumises à l'analyse de la manière suivante :

A une certaine quantité de matière grasse, on ajoute deux fois son volume d'une solution de sel marin à 18 degrés Baumé, et on sature les acides gras libres en versant, goutte à goutte, une solution titrée de soude caustique (14 gr. 184 par litre) en présence de la phénolphtaléine. On chauffe doucement, et on décante la solution saline; on lave à l'eau salée, puis à l'eau distillée, et, après séparation de la partie aqueuse, on filtre. Lorsqu'on doit opérer sur les acides gras, on peut faire précéder la saponification d'une épuration à l'alcool.

Saponification et préparation des acides gras. — A une quantité déterminée de matière grasse, on ajoute deux fois son volume d'alcool et on chauffe; au moment de l'ébullition, on verse, en agitant, un volume de solution de soude à 36 degrés Baumé égal à celui des matières grasses. Quand la masse est homogène et limpide, on ajoute vingt volumes d'eau distillée chaude, et on fait bouillir deux heures pour chasser l'alcool.

Pour obtenir les acides gras, on verse dans la solution savonneuse une solution de SO^4H^2 au 1/10e, jusqu'à réaction acide; les acides gras se rassemblent, et on décante l'eau avec un siphon; on lave et on dessèche les acides gras à 105 degrés.

Densité. — L'échantillon est fondu, et le liquide est agité doucement pour le rendre homogène. La densité est prise à la balance aréothermique de Moor, à une température de 5 degrés environ au-dessus du point de fusion de la graisse; elle est ramenée à 15 degrés, en ajoutant 0.0007 par degré au-dessus de 15 degrés.

Cette détermination peut servir à constater l'identité de la matière grasse.

Saponification sulfurique. — 50 gr. de corps gras sont placés dans un verre conique, et on laisse couler dans la masse 10 cc. de SO^4H^2 concentré à la même température que la matière grasse ; on agite rapidement, on plonge dans la couche supérieure le réservoir d'un thermomètre sensible et on note la température maxima. La différence entre celle-ci et la température initiale donne l'échauffement absolu. On répète la même opération avec l'eau distillée. L'échauffement absolu, multiplié par 100 et divisé par l'élévation de température de l'eau, représente la saponification sulfurique relative des matières grasses.

Indice d'iode. — On saponifie 20 gr. de graisse, et on recueille les acides gras, que l'on sèche à 115 degrés ; on en pèse 5 gr. que l'on dissout dans l'alcool et on complète à 100 cc. On en prélève 10 cc. que l'on met dans un flacon bouché avec 20 cc. de liqueur d'iode et 20 cc. de solution alcoolique de bichlorure de mercure ; on agite et on laisse reposer trois heures. On titre l'excès d'iode par l'hyposulfite, après avoir ajouté 20 cc. d'iodure de potassium. Le titrage de la solution d'iode et de l'hyposulfite se fait comme à l'ordinaire.

On détermine également l'indice d'iode des acides fluides, et, pour cela, on pèse 10 gr. d'acides gras obtenus par saponification de 20 gr. de graisse ; on les dissout dans 100 cc. d'alcool à 80° et on les traite par 100 cc. d'une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb à 15 p. 100. On chauffe légèrement, puis on abandonne au repos pendant une heure, à 15 degrés. Les acides concrets se précipitent et on filtre ; la solution contient les acides fluides à l'état de savon de plomb ; on élimine l'alcool, et on reprend le résidu par l'éther ; on décompose par HCl dilué de moitié, et on lave la solution éthérée d'acides gras. On distille dans un ballon jusqu'à 50 cc., et, quand tout l'éther est éliminé, on complète le volume avec de l'alcool neutre. On détermine la quantité d'acides gras contenus dans cette solution, en titrant 10 cc. avec une liqueur N/10 de soude. On prélève une quantité de solution alcoolique se rapprochant de 0 gr. 5 d'acides gras, et on procède à la détermination de l'indice d'iode.

Points de fusion et de solidification. — On les détermine par les procédés ordinaires sur la matière grasse et sur les acides gras.

Point de turbidité. — On désigne ainsi la température à laquelle la matière grasse cesse d'être limpide et se trouble.

On peut compléter l'analyse par quelques dosages spéciaux qui se font par les méthodes habituelles, tels que : dosage des acides gras volatils, matières insaponifiables, solubilité dans l'alcool,

*

dosage de la glycérine, de l'eau et des impuretés solubles et insolubles dans le sulfure de carbone.

Caractères et recherche des graisses et huiles comestibles. — Le tableau suivant résume les caractères physiques et chimiques moyens de nombreuses qualités de saindoux de diverses provenances. L'examen microscopique complète ces caractères et donne de bons résultats pour déterminer la pureté du saindoux; on examine les cristaux des acides gras en solution alcoolique et ceux de la matière neutre dans un dissolvant approprié. Il est nécessaire d'opérer dans les mêmes conditions de température et de grossissement, et après le même nombre d'heures.

Caractères physiques et chimiques des saindoux.

	Densité à +15°	Saponification sulfurique		Indice d'iode		Point de fusion		Point de solidification		Point de turbidité
		absolue	relative	acides totaux	acides fluides	des saindoux	des acides gras	des saindoux	des acides gras	
Saindoux français — Panne	9146	26.5	73.6	54.74	92.8	33.4	45.3	30	41.8	28
Saindoux français — Dos	9158	32	88.8	64.79	106.1	31.5	41	28	37	26.3
Saindoux français — Ventre	9157	30.5	84	65.81	105.7	32	39.5	28.5	36.3	27.2
Saindoux français — Tête	915	30	82	63.04	100	31	40	27	36.3	25.3
Saindoux français — Pieds	9155	29	80.5	64.08	104.5	30.5	38.5	26.8	34.9	25.1
Saindoux français — Intestins	9147	26.5	72	57.58	102.6	33.5	44.5	30	41	28
SAINDOUX FRANÇAIS ET ÉTRANGERS										
France	9145	26.5	73.6	53.05	96.3	34	43.5	31	39.9	28.2
Allemagne	9152	27	75	52.7	96.5	33.2	43	30.1	39.5	27.7
Autriche	9147	27.5	76.5	60.7	95	32.5	42.5	29	38.5	27.5
Hongrie	9154	27.3	75.8	61	96.3	32	42.3	28.7	38.5	26.9
Roumanie	914[illegible]	29	80	60	96	32.4	41.5	29	37.5	27.5
Cochinchine	9143	30.5	85.4	67.5	106.2	32.1	39	28.7	35.6	27.3
SAINDOUX AMÉRICAINS										
Neutral	9145	27	75	54.5	96.5	32.5	44.2	29	40.5	27.5
Leaf	9147	30	83	55.2	96.1	31.5	44	28.3	40.3	26.8
Choice steam	9148	28	77.7	59.4	103.2	31.5	42	28	38.8	26.2
Prime steam	9149	30.5	84.7	59.97	103.9	30.5	40	27	36.5	25.8
Kettle rendered	915	30	83.3	67.1	108.6	29.5	40.4	26	37	24.9
Lard oil	9157	36	100	68.9	109	10	34	4.8	30.3	-1.5
Lard stearine	913	25	69.4	50.9	92.8	35	47.5	31.5	43	26.5
DIVERS										
Rancid steam lard	9153	31	86.1	63.1	104.7	32.5	42.3	29	38.7	25.7
Sour steam lard	9143	27	75	60.6	103.8	31	41.2	27	38	25.5
Old steam lard	9156	28	77.5	58.06	102.4	34.4	41.5	31	38.2	26.5

La présence du saindoux dans les huiles ou graisses végétales est facilement décelée par l'aspect, l'odeur, la consistance, la densité, l'indice d'iode, les points de fusion et de solidification; mais ces réactions ne permettent pas de déterminer la présence de 10 p. 100 de saindoux dans un mélange de suif et d'huile végétale; l'examen microscopique donne alors de meilleurs résultats. Pour la recherche de *l'huile de saindoux*, on tient

compte de l'abaissement des points de fusion et de solidification et de l'augmentation des indices d'iode et de la saponification sulfurique, tandis que, dans la recherche du *saindoux pressé*, les mêmes modifications se retrouvent, mais en sens inverse. Ces mêmes réactions permettent de rechercher le suif dans le saindoux ; dans ce cas, le point de turbidité varie de telle sorte que, pour toute graisse qui contient du suif, il est situé au-dessus de 30 degrés; l'oléo-margarine fait exception.

L'huile de coton sera décelée par la réaction caractéristique qu'elle donne avec le nitrate d'argent. Le procédé de M. Becchi, dans lequel le nitrate d'argent réagit directement sur la matière grasse, est quelquefois faussé par la présence de certaines impuretés qui réagissent sur le sel d'argent et diminuent la sensibilité du réactif. On peut, au contraire, opérer avec certitude en opérant sur les acides gras d'après la méthode de M. Milliau, la saponification préalable ayant pour effet d'éliminer les produits secondaires qui masquent la réaction.

Le procédé le plus sûr, pour reconnaître l'huile d'arachide, consiste à isoler l'acide arachidique, dont on prend ensuite le point de fusion (70 à 74 degrés).

L'huile de sésame est reconnue à la coloration rouge qu'elle communique à l'acide chlorhydrique sucré; dans les cas douteux, il est préférable d'opérer sur les acides gras.

En général, une graisse comestible a une couleur blanche ou jaune, une odeur franche rappelant son origine, une saveur douce sans arrière-goût. Les caractères physiques ou chimiques se rapprochent de ceux indiqués; le maximum des acides gras libres peut être fixé à 2 p. 100 à l'état frais. L'acidité et le degré d'oxydation peuvent servir dans une certaine mesure à déterminer si la graisse est ou non comestible. Il y a lieu de compléter ces indications par la recherche des substances minérales ou organiques ajoutées dans un but frauduleux ou encore des substances toxiques.

En résumé, une matière grasse sera déclarée pure :

1° Lorsqu'elle n'aura dépassé aucune des limites maxima et minima indiquées par les procédés généraux.

Ces limites sont notamment, pour le saindoux; densité : 0.913 à 0.916; saponification sulfurique absolue : 25 à 33 degrés; saponification sulfurique relative : 70 à 92 degrés 8; indice d'iode des acides gras totaux : 51 à 69; indice d'iode des acides fluides: 92.5 à 107; point de fusion: 28 à 36 degrés; point de solidification : 24 à 33 degrés; point de turbidité : 24 à 29 degrés;

2° Lorsqu'on ne constatera, par les réactifs spéciaux, la présence d'aucune matière grasse étrangère. X. R.

Action de l'aldéhyde formique sur les éléments de l'urine. — M. COTTON (*Lyon médical* du 17 janv. 1897). — En étudiant l'influence que les divers antiseptiques peuvent exercer sur l'analyse d'une urine, M. Cotton s'est spécialement occupé de l'action de la formaldéhyde en solution à 40 pour 100.

Cet antiseptique accentue la réduction de la liqueur de Fehling et celle de la liqueur bismuthosodique d'Almen, ce qui peut faire croire à une plus forte dose de glucose dans l'urine.

La formaldéhyde, malgré son pouvoir coagulant considérable, est un mauvais réactif de l'albumine. Son action n'est pas instantanée.

Elle exerce sur l'acide urique une action assez curieuse : elle s'oppose absolument à la mise en liberté de cet acide au sein d'une urine, même en recourant aux acides les plus énergiques. On connaît l'insolubilité de l'acide urique pur dans l'eau ; dans le formol, cet acide disparaît très facilement, et, par évaporation, on obtient un produit cristallisé en prismes étoilés, qui représente la combinaison que forme le formol avec l'acide urique.

Si le formol solubilise l'acide urique, il exerce une action opposée sur l'urée et forme, avec cet élément de l'urine, une combinaison insoluble ; cette combinaison se produit très facilement, si l'on additionne l'urine d'un acide minéral, de préférence l'acide chlorhydrique ; elle se fait molécule à molécule des deux corps constituants.

Pour précipiter l'urée de l'urine, M. Cotton prend 10 cc. d'urine, à laquelle il ajoute de 20 à 25 gouttes de formaldéhyde à 40 pour 100 et 10 à 15 gouttes d'H Cl pur. Dans les urines riches en urée, on obtient d'emblée la précipitation de la presque totalité de l'urée ; dans celles de faible densité, après avoir recueilli le premier précipité, on concentre au dixième, et, par refroidissement, la cristallisation apparaît.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des soudures pour aluminium. — M. J. OTIS HANDY (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1896, p. 766). — *Dosage de l'étain, du phosphore et du zinc.* — Les soudures pour aluminium se présentent ordinairement sous forme d'un joint soudé, duquel la soudure doit être détachée et analysée. L'analyse implique donc une séparation des éléments : aluminium, zinc, étain et phosphore. Dans ce cas, il est difficile de déterminer si l'aluminium est un des constituants de la soudure.

Le mieux est de dissoudre tout l'aluminium des morceaux prélevés, en les traitant par une solution de soude caustique à 33 pour 100 ; après quoi, le résidu est filtré, séché et pesé pour l'analyse. On dissout 0gr.3 à 0gr.5 dans 20cc. d'AzO^3H (D = 1.42). S'il est nécessaire, on ajoute 5 cc. d'HCl (D = 1.20) ; on évapore à sec ; on refroidit ; on ajoute 25 cc. d'AzO^3H (D = 1.13) ; on fait bouillir et on filtre. Le résidu contient tout l'étain, la presque totalité du phosphore et quelquefois un peu de zinc. On le calcine dans un creuset de porcelaine, et, après pulvérisation du produit calciné dans un mortier d'agate, on le mélange avec 2 gr. de carbonate de soude et 2 gr. de soufre, et on fond dans le creuset de porcelaine couvert, sur un Bunsen, pendant une demi-heure ; on porte à la fin trois minutes à la soufflerie.

Après refroidissement, on fait bouillir avec 150 cc. d'eau. On filtre et on lave. On extrait le sulfure de zinc, qui peut exister dans le résidu, en dissolvant dans AzO^3H ; on fait bouillir et on l'ajoute au premier filtratum obtenu après évaporation à sec avec AzO^3H. La solution de sulfure de sodium contient l'étain et le phosphore. On ajoute HCl, de manière à rendre exactement acide. On chauffe légèrement et on fait passer l'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure d'étain ; on lave à l'eau chaude. On calcine dans un creuset de porcelaine et on pèse l'acide stannique. On calcule en étain. Le filtratum du sulfure d'étain est amené à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré. On oxyde par addition de 2 cc. d'AzO^3H et on fait bouillir pendant quinze minutes. On filtre pour séparer le soufre, et, dans le filtratum étendu à 100 cc., on précipite le phosphore, en rendant alcalin par une solution de soude caustique, puis on rend acide par AzO^3H ; on chauffe à 85 degrés et on ajoute 50 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque. On agite pendant cinq minutes ; on filtre sur filtre taré, et, après lavage avec de l'eau nitrique à 1 pour 100, on sèche à 100 degrés et on pèse.

La première solution nitrique contenant le zinc est neutralisée avec la solution de soude et acidifiée par HCl. On ajoute 10 gr. d'acétate de soude et 300 cc. d'eau chaude. On fait bouillir cinq minutes ; on filtre et on lave. Si le précipité est assez volumineux, il est probable que l'aluminium était un des constituants de la soudure. On le redissout dans un peu d'HCl ; on neutralise ; on acidifie et on fait la même séparation à l'acétate. On précipite le zinc, par l'hydrogène sulfuré, dans l'ensemble des solutions acétiques ; on filtre ; on lave ; on calcine dans un creuset de porcelaine et on pèse le zinc à l'état d'oxyde.

On dissout le précipité d'acétate d'alumine dans HCl ; on dilue à 250 cc., et on précipite par l'ammoniaque ; on filtre ;

on lave ; on calcine et on pèse. On calcule en aluminium.

Les soudures contenant du plomb se rencontrent quelquefois. Dans ce cas, on évapore à un petit volume le filtratum nitrique provenant de la séparation de l'acide stannique ; on ajoute 25 cc. de $SO^4 H^2$ à 25 pour 100 et on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches ; on refroidit ; on ajoute 100 cc. d'eau ; on agite, et on laisse reposer une heure dans un lieu chaud. On filtre et on lave avec de l'eau contenant 5 pour 100 de $SO^4 H^2$. On calcine dans un creuset de porcelaine à basse température. On calcule en plomb. Le zinc est dosé dans le filtratum du sulfate de plomb. P. T.

Dosage volumétrique de l'acétone. — M. E. R. SQUIBB (*Journ. of. Amer. chem. Soc.*, 1896, p. 1068). — Cette méthode est une modification de celle de Robineau et Rollin, dont le principe consiste à mélanger l'acétone avec une solution d'iodure de potassium et de soude caustique, et à la transformer en iodoforme à l'aide d'une solution titrée d'hypochlorite alcalin.

Les solutions employées sont les suivantes : 1° solution d'iodure de potassium contenant 250 gr. par litre ; 2° solution de soude caustique à l'alcool contenant 257 gr. par litre. On mélange 850 cc. de cette solution de soude avec 1,000 cc. de la solution d'iodure et on prend 20 cc. de cette solution mixte pour chaque essai ; 3° solution d'hypochlorite de soude, contenant 2.6 p. 100 de chlore disponible. Pour obtenir cette solution, on mélange intimement 100 gr. de chlorure de chaux (à 35 p. 100) ; on verse dans 400 cc. d'eau distillée. D'autre part, on dissout 120 gr. de carbonate de soude cristallisé dans 400 cc. d'eau distillée, chaude et on verse immédiatement dans la première solution. On couvre et on laisse refroidir, puis on décante le liquide clair ; on filtre le reste et on complète à un litre ; on ajoute 25 cc. de la solution de soude caustique précédente ; 4° une solution d'amidon : 0.125 dans 5 cc. d'eau froide ; on mélange ; on verse dans 20 cc. d'eau bouillante et on fait bouillir. On laisse refroidir et on ajoute 2 gr. de bicarbonate de soude, qu'on dissout par agitation. Cette solution peut conserver sa sensibilité pendant trois mois ; 5° solution titrée d'acétone. On pèse une fiole de 100 cc., contenant environ 50 cc. d'eau distillée. On ajoute environ 13 cc. d'acétone pure, obtenue par le procédé au bisulfite. On repèse, ce qui donne un poids d'acétone inférieur ou supérieur à 10 gr. On transvase dans une fiole jaugée ; on rince soigneusement et on dilue jusqu'à ce que 10 cc. du liquide correspondent à 0. gr. 1 d'acétone. On conserve dans un flacon en verre fumé, bien bouché. On emploie 10 cc. de cette solution pour chaque titrage de la solution d'hypochlorite.

Mode opératoire. — On remplit une burette avec la solution d'hypochlorite de soude. 10 cc. de solution d'acétone (= 0. gr. 1) sont mesurés et on y ajoute 20 cc. de solution alcaline d'iode. On agite, puis on fait couler dans ce mélange, rapidement et en agitant continuellement, 8 à 10 cc. de solution d'hypochlorite. On laisse déposer le précipité d'iodoforme et on ajoute 1 ou 2 gouttes d'hypochlorite. S'il se produit un léger nuage, on ajoute 0 cc. 5. d'hypochlorite ; on agite vigoureusement et on laisse reposer. On ajoute à nouveau 1 ou 2 gouttes d'hypochlorite ; s'il se produit encore un trouble, on verse encore 0 cc. 5, et ainsi de suite, jusqu'à production d'un trouble insignifiant. A ce moment, on commence l'essai à la touche avec l'amidon, que l'on poursuit jusqu'à coloration bleue.

On obtient ainsi le titre correspondant de l'hypochlorite en acétone. Une simple proportion permet ensuite, dans un essai, de déterminer la quantité d'acétone. P. T.

Dosage volumétrique de l'acétone. — M. LYMAN F. KEBLER (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1897, p. 65). — L'auteur a modifié la méthode du Dr Squibb, en supprimant l'emploi, pour le titrage, de l'acétone, et en rejetant complètement la méthode à la touche pour indiquer la fin de la réaction.

Les solutions employées sont les suivantes : 1° une solution d'HCl à 6 p. 100 ; 2° la solution alcaline d'iodure de potassium du Dr Squibb ; 3° une solution décinormale d'hyposulfite de soude ; 4° la solution d'hypochlorite de soude du Dr Squibb ; 5° une solution aqueuse d'acétone à 1-2 p. 100 en poids.

Pour doser l'acétone, on met dans un flacon 20 cc. de solution alcaline d'iodure de potassium ; on ajoute 10 cc. de solution d'acétone ; on mélange ; puis on fait couler à l'aide d'une burette, en agitant continuellement, un excès de solution d'hypochlorite de soude. On ferme le flacon, et on remue énergiquement pendant une minute. On rend alors le mélange acide par HCl, et on ajoute, en agitant, un excès de solution d'hyposulfite de soude. On laisse reposer quelques minutes. On ajoute alors l'amidon, et on titre l'excès d'hyposulfite de soude. P. T

Réaction de l'aldéhyde formique. — M. LEBBIN (*Pharm. Zeit.*, 1897, p. 18). — La solution de résorcine dans la lessive de soude est un réactif très sensible de la formaldéhyde. Dans 100 cc. de soude à 40-50 pour 100 de NaOH, on dissout 0 gr. 5 de résorcine, et, à quelques cc. de ce réactif, on ajoute un volume égal de la liqueur aqueuse à essayer et on porte à l'ébullition. Le mélange devient jaune, puis rouge foncé. La limite de sensibi-

lité est, d'après Lebbin, de 5 à 10 millionièmes. La liqueur ne doit contenir ni matières colorantes, ni substances albuminoïdes. C. F.

Dosage de petites quantités d'aldéhyde formique. — M. RONALD ORCHARD (*The Analyst*, 1897, p. 4). — Le dosage de la formaldéhyde par le permanganate de potasse ne peut pas s'appliquer à de faibles proportions de ce corps ; aussi, l'auteur a-t-il étudié un procédé plus pratique dans ce cas spécial, en rendant quantitative la réaction bien connue de la formaldéhyde sur le nitrate d'argent ammoniacal ; il détermine, soit la quantité d'argent réduit, soit l'excès d'argent après la réaction. On opère de la manière suivante :

La solution très étendue de formaldéhyde (10 cc. de celle-ci contenant approximativement 0.1 p. 100 d'aldéhyde) est additionnée de 25 cc. de nitrate d'argent titré, et on y ajoute ensuite 10 nouveaux cc. de solution ammoniacale diluée (1 cc. d'ammoniaque D = 0.880 et 50 cc. d'eau); ce mélange est porté à l'ébullition pendant quatre heures dans une fiole conique surmontée d'un réfrigérant à reflux. Le précipité d'argent, après filtration et lavage, est calciné et pesé.

Dans le but de déterminer si aucune perte d'aldéhyde formique ne se produisait pendant cette opération, l'auteur a chauffé la solution de formaldéhyde pendant quatre heures au réfrigérant ascendant, puis il a fait le dosage sur cette solution : les résultats des deux opérations ont été les suivants :

	Poids de formol trouvé. 1	2
Liqueur contenant 0.100 p. 100 de formol.	0.108 p. 100	0.104 p. 100
Échantillon de lait additionné de formol.	1.090 —	1.070 —
— — — —	0.98 —	0.96 —
— — — —	1.02 —	1.02 —

Dans la pratique, il est établi que 1 molécule de formol réduit 2 molécules d'argent (Ag^2O) ; le poids d'argent précipité, multiplié par le facteur 0.0694 donne le poids de formaldéhyde présent; de plus, 1 cc. de nitrate d'argent N/10 correspond à 0 gr. 0007495 de formaldéhyde.

D'après les résultats précédents, on voit donc qu'il peut être possible d'évaluer de très petites quantités de formaldéhyde avec une certaine précision. H. C.

Dosage colorimétrique de l'antipyrine (*Zeits. des allg. österr. Apotheker Vereines*, 1896, p. 866). — Le nitrite de soude et SO^4H^2 étendu, ajoutés à une solution aqueuse d'antipyrine, donnent une coloration bleue, par suite de la formation de nitrosoantipyrine.

Pour le dosage, 0 gr.02 d'antipyrine sont dissous dans 25 cc. d'eau ; on ajoute 1 cc. 6 de SO^4H^2 à 1 p. 100, 0 cc. 8 de nitrite de soude à 1 p. 100 et on étend à 100 cc. La solution d'antipyrine à doser est traitée de la même façon et amenée, par dilution, à une coloration identique à la solution type. On en déduit facilement la teneur en antipyrine.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pour le soufflage du verre, par le docteur EBERT, professeur de physique à l'Université de Kiel, traduit et annoté sur la 2e édition, par P. Lugol, professeur de physique au lycée de Clermont-Ferrand. Chez MM. Gauthier Villars et fils, libraires, 55, quai des Grands-Augustins, à Paris. *Prix : 3 francs.* — Le soufflage du verre est un travail d'adresse manuelle qu'il n'est pas toujours aisé d'accomplir ; comme les chimistes n'ont pas toujours la ressource de recourir aux conseils des souffleurs de profession, ils sont obligés de se livrer à de nombreux tâtonnements, avant de parvenir à faire avec le verre un appareil présentable. Le guide méthodique que vient de traduire M. Lugol sera bien accueilli de tous ceux qui seront tentés de fabriquer les multiples appareils dont ils ont besoin dans leur laboratoire.

L'ouvrage de M. Ebert constitue un cours gradué de soufflage du verre, divisé en cinq catégories d'exercices, allant des plus simples aux plus difficiles et embrassant tout ce qui est, en fait de travail du verre, d'un emploi journalier dans les laboratoires.

Après avoir indiqué les instruments servant à souffler le verre, l'auteur énumère certains tours de main que doit connaître celui qui veut travailler le verre ; puis, il passe en revue la construction d'un certain nombre d'appareils, y compris les eudiomètres, les appareils à vide employés en électricité, etc.

Un appendice est consacré à la gravure sur verre et à la graduation des tubes.

Un certain nombre de figures, intercalées dans le texte, contribuent à le rendre plus intelligible. C. C.

Les succédanés du chiffon en papeterie, par M. URBAIN. — 1 vol. de 179 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). — *Prix : 2 fr. 50.* — Les chimistes qui peuvent être appelés à analyser des papiers trouveront dans ce volume des renseignements précieux sur la fabrication et le blanchiment des pâtes.

On sait que l'on désigne sous le nom de *succédanés des chiffons* les fibres retirées des divers végétaux, tels que bois, paille, alfa, etc., qui, depuis une trentaine d'années, entrent en grande quantité dans la fabrication du papier, à la suite de l'extension considérable prise par cette industrie.

Pendant longtemps, ces pâtes de paille, de bois, ont été préparées d'une manière tout à fait empirique. Il ne pouvait en être autrement à une époque où, avec Payen, on regardait les tissus végétaux comme constitués par un principe unique, la cellulose.

L'auteur, qui, pendant de longues années, a été le collaborateur de Fremy dans les recherches poursuivies par ce chimiste sur la constitution des tissus végétaux, s'est appuyé sur les résultats de ces travaux pour indiquer les principes devant servir de base aux traitements rationnels des substances végétales destinées à fournir de la pâte à papier.

Dans un premier chapitre, se trouve décrite la constitution physique et chimique des végétaux, avec des détails sur les propriétés des principes immédiats qui les constituent, suffisants pour comprendre la théorie des différents modes de traitement employés.

Après l'indication de la composition des principaux succédanés utilisés, ce chapitre renferme une description très complète de la fabrication des pâtes qu'ils sont susceptibles de fournir, par les divers procédés en usage ou en expérience : par la soude, par les bisulfites, par les corps oxydants et par l'électrolyse.

La première partie se termine par des indications sur les moyens employés pour apprécier la qualité des pâtes livrées par le commerce.

La seconde partie est consacrée au blanchiment des pâtes par le chlore gazeux, par le chlorure de chaux, par le permanganate de potasse et, enfin, par l'électrolyse.

En résumé, ouvrage très intéressant et dont la lecture sera fort utile aux chimistes s'occupant de recherches industrielles. X. R.

Documentos del Laboratorio y Quimico Micrografico Municipal di San-Sebastian. — (*Documents du Laboratoire Municipal de Chimie et de Micrographie de Saint-Sébastien, Espagne*). — 1 vol. in-8°, 42 pages. — Ce rapport, publié tous les ans, depuis 1889, par M. le Dr Chicote, contient le résumé des travaux pratiqués durant l'année 1896 dans le laboratoire municipal de la dite ville. On trouvera principalement dans cette brochure les documents relatifs à l'analyse des eaux, laits, vins, cidres, bières, sucres, huiles, vinaigres, cafés, chocolats, safran et viandes. Ce mémoire se termine par des notes fort intéressantes sur les analyses pratiquées et des observations très remarquables sur les altérations et falsifications des denrées alimentaires. V. de L.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Nécrologie. — Nous avons le regret d'annoncer à nos lecteurs le décès de M. Gustave Flourens, président de la Société chimique du

Nord, qui a succombé à Lille, le 18 février 1897, à l'âge de quarante-huit ans. Nous empruntons les renseignements suivants au discours prononcé sur sa tombe par M. Gruson, directeur de l'Institut industriel du Nord.

Né à Lille en 1848, Flourens fit ses études à l'École des arts industriels de cette ville, École qui est devenue ultérieurement l'Institut industriel du Nord. Plus tard, il fut intéressé dans les établissements de MM. Verley frères, consacrés à la fabrique et à la raffinerie du sucre, à la féculerie et à la glucoserie. En 1888, il prit la direction de l'amidonnerie de Wizernes. En 1892, il accepta la direction des laboratoires de l'Institut industriel, poste qu'il occupait encore lorsque la mort est venue le ravir subitement à l'affection des siens et à l'amitié de ceux qui le connaissaient.

Flourens était un travailleur, et il a publié un assez grand nombre de mémoires, parmi lesquels on peut citer un travail sur la cristallisation du sucre et la fabrication du sucre candi, qui lui a valu une médaille de platine de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et une médaille de vermeil de la Société industrielle du Nord.

Flourens était membre de plusieurs Sociétés savantes, et la Société chimique du Nord l'avait choisi comme président ; il a pris part à plusieurs Congrès de chimie, et ses communications étaient toujours très écoutées.

Nous adressons à sa famille, si cruellement éprouvée par un deuil aussi inattendu, nos bien sincères condoléances, en même temps que l'expression des regrets de tous les membres du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, dont Flourens faisait partie depuis peu de temps.

Distinctions honorifiques. — Nous avons le plaisir d'annoncer à nos lecteurs que M. Gustave Mercier, qui vient de quitter la présidence du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, a reçu ces jours derniers les palmes académiques. Nous adressons à notre sympathique collègue nos félicitations personnelles et celles des membres du Syndicat.

Nous sommes heureux de signaler à nos lecteurs la promotion d'un autre membre du Syndicat, M. le D[r] Carles, de Bordeaux, au grade d'officier de l'Instruction publique. A lui aussi nos amicales félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 29 août 1896 au 5 octobre 1896 (1).

259.766. — 16 septembre 1896. — **Société anonyme Badische Anilin et Soda Fabrik.** — Procédé pour la fabrication des acides phtalique et sulfophtalique, en chauffant avec de l'acide sulfurique la naphtaline, ses dérivés ou d'autres corps contenant le noyau de la naphtaline.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

259.822 — 18 septembre 1896. — **Société chimique des Usines du Rhône.** — Procédé pour la préparation des éthers méthylcarboniques de la protocatéchualdéhyde et de la vanilline.

259.853. — 19 septembre 1896. — **Kosmann.** — Procédé de préparation de l'hydrate de thorium.

259.931. — 23 septembre 1896. — **Leroy.** — Fabrication économique de l'oxyde et du bioxyde de baryum.

260.223. — 5 octobre 1896. — **Garin.** — Robinet à soupape de sûreté pour fluides soumis à hautes pressions.

ERRATUM

Dans le travail sur l'analyse du cuivre industriel par voie électrolytique de M. Hollard (n° du 1er février 1897), il y a lieu de modifier comme suit le mode opératoire :

Page 46. *Dosage du nickel et du cobalt.* — Après peroxydation du fer par $Az\,O^3H$, la solution est évaporée au bain de sable jusqu'à l'apparition de fumées blanches de $S\,O^4H^2$. Cette précaution est indispensable, si l'on veut se débarrasser des dernières traces d'AzO^3H, qui entravent l'électrolyse du nickel et du cobalt.

Page 47. *Dosage du plomb* — On attaque 10 gr. de cuivre par 50 cc. d'$Az\,O^3H$ à 36° Baumé. Ces 50 cc. sont étendus d'eau pour éviter une attaque trop vive. Cette proportion a une très grande importance ; en s'écartant, en effet, de cette dilution, il ne se dépose qu'une partie du plomb, ou le dépôt de $Pb\,O^2$ est loin d'avoir l'adhérence et la compacité que l'on réalise avec la proportion précédente.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **jeune homme** de 19 ans, élève de l'École de physique et de chimie, désire entrer dans un laboratoire. S'adresser à Mme Petit, 9, rue de l'Abbé-Fleury, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

Un **jeune chimiste**, au courant des analyses industrielles et commerciales, ayant été employé dans deux industries différentes, demande une situation. S'adresser à M. Ingé, 3, boulevard Saint-Germain, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

9363. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Cristaux de carbonate d'ammoniaque tirés du goudron;

Par M. CHEVALET.

Les directeurs d'usines à gaz ont pu remarquer quelquefois, en retirant le fond des cuves à goudron, que ce goudron semble renfermer du sable; il est non seulement épais, mais il présente un aspect graveleux.

Un jour, le directeur d'une petite usine à gaz me dit que son goudron renfermait du carbonate d'ammoniaque et que le dépôt graveleux du goudron était cristallisé.

Désireux de m'assurer du fait, je prélevai un petit échantillon de ce goudron, qui provenait du fond d'un pot de décantation placé sous le premier scrubber de tête; je lavai ce produit dans la benzine à 0.800, puis dans le toluène, afin de dissoudre tout le goudron, et, une fois en possession des cristaux, je les essorai dans une petite essoreuse de laboratoire; je fis ensuite sécher à l'air le sel, pour enlever l'odeur de benzine.

La composition de ces cristaux était la suivante :

Acide carbonique : 55.25 p. 100; ammoniaque : 21,48 p. 100; eau : 23,25 p. 100.

La formule peut être exprimée ainsi : $AzH^3, HO, (CO^2)^2, HO$, soit un bicarbonate d'ammoniaque.

J'avais eu, il y a plus de vingt-cinq ans, l'occasion de trouver ces mêmes cristaux dans un scrubber rempli de sarments de vignes, qui fonctionnait à sec, mais je ne pensais pas qu'il s'en trouvait dans le goudron de gaz.

Je crois que, dans les usines où l'on renouvelle l'eau des barillets et où l'on arrose les scrubbers, il est impossible de constater la présence de ces cristaux de carbonate d'ammoniaque.

Analyse et recherche de la soie artificielle;

Par M. P. TRUCHOT.

La soie artificielle, découverte, il y a quelques années, par M. du Chardonnet et par M. du Vivier, est une fibre essentiellement chimique, obtenue, en principe, par dissolution d'un fulmicoton dans un dissolvant quelconque, soit l'acide acétique (du Vivier), soit un mélange d'alcool et d'éther (du Chardonnet) et par passage, sous pression, du collodion obtenu, dans une filière percée de trous de 1/10 à 1/20 de millimètre de diamètre.

Ce produit, jusqu'ici, n'avait reçu que peu d'applications, à

cause des dangers que présentait sa grande combustibilité. Dans le but de remédier à cet inconvénient, la fibre était anciennement traitée, dans le procédé du Chardonnet, par un bain de phosphate d'ammoniaque. Cette solution fut reconnue inefficace, et l'on chercha alors à transformer complètement ce fulmicoton en cellulose pure, par l'emploi de réducteurs appropriés.

L'usine du Chardonnet, à Besançon, paraît être arrivée à un résultat satisfaisant. Elle employa, d'abord, l'action modérément réductrice du sulfhydrate d'ammoniaque. Mais, au bout de quelque temps, il fallut s'adresser à un autre corps, ce dernier ayant l'inconvénient de donner des eaux de lavage qui souillaient et infestaient complètement la rivière du Doubs.

Nous ne savons pas quel est le réducteur actuellement employé ; mais nous avons constaté que la soie artificielle obtenue ne jouit plus d'aucune des propriétés de combustibilité et de déflagration que possédaient à un si haut degré les premiers tissus fabriqués par ce procédé.

Nous allons présenter, dans ces quelques lignes, les divers caractères qui permettent de déceler un mélange de soie artificielle et de soie ordinaire.

La *soie artificielle* se présente ordinairement sous l'aspect d'un fil légèrement grisâtre, possédant l'éclat et le toucher de la soie, et ne happant pas aux doigts, comme cette dernière. Elle brûle facilement, sans dégager aucune odeur de corne brûlée, et, dans sa combustion, produit des vapeurs acides. Sa densité est de 1.490, tandis que celle de la soie écrue ou décreusée oscille entre 1.367 et 1.357.

Réactif de Schweitzer. — La soie artificielle se dissout, comme la soie ordinaire, dans ce réactif, en se gonflant fortement d'abord. La dissolution est épaisse, sirupeuse. L'addition d'eau ou d'HCl en précipite la cellulose en un magma blanc floconneux.

Réaction de la diphénylamine. — La soie artificielle, dissoute dans l'acide sulfurique pur à 66° Baumé, donne un liquide sirupeux, jaune foncé, qui, en présence d'une solution de sulfate de diphénylamine, donne une coloration bleu foncé. Cette réaction indique, comme la suivante, la présence, dans la soie artificielle, d'azote nitrique provenant d'une réduction incomplète de la trinitrocellulose.

Cette réaction extrêmement sensible peut servir à déceler la soie artificielle, mélangée en proportions infimes à la soie naturelle.

La réaction peut se faire directement sur le tissu.

On en prend un fragment, que l'on plonge dans une solution de sulfate de diphénylamine, et aussitôt chacune des fibres de

soie artificielle se colore en bleu foncé, caractéristique, tandis que la soie naturelle reste complètement incolore.

Réaction de la brucine. — Le sulfate de brucine donne la coloration rose caractéristique de l'azote nitrique.

La soie artificielle que nous avons eue à étudier contenait 1.52 p. 100 de cendres, composées de chaux, silice, etc., et 0.23 p. 100 d'azote nitrique correspondant à 1.63 de trinitrocellulose.

Réactions colorées produites par les nitrites, nitrates et chlorates;

Par M. E. PINERUA,
Professeur à l'Université de Valladolid.

La solution contenant les nitrites, concentrée par évaporation au bain-marie, additionnée de 10 gouttes de solution de β-naphtol sulfurique analogue à celle dont nous avons indiqué l'emploi pour la recherche des acides organiques, et de 3 ou 4 gouttes d'eau, produit une coloration rouge intense, ne changeant pas par addition d'eau en présence des nitrites.

Les nitrates sodique ou potassique, additionnés de 10 gouttes d'une solution de résorcine dans l'acide sulfurique (0 gr. 1 dans 1 cc. d'acide), produisent une coloration rouge brun, virant au violet intense, passant à l'orangé par addition d'eau.

Avec le chlorate potassique, on observe, sous l'action du même réactif, une coloration verte très intense, virant au brun par addition d'eau.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'acide pyrophosphorique. — MM. BERTHELOT et ANDRÉ (*Comptes rendus* du 8 février 1897, p. 261). — Les auteurs ont étudié le pyrophosphate magnésien, sur lequel repose leur procédé de dosage (1). On sait que la précipitation de l'acide pyrophosphorique s'exécute dans des liqueurs étendues, au moyen d'un mélange de chlorure de magnésium, de chlorhydrate et d'acétate d'ammoniaque, employés en dose considérable et en présence d'un excès très notable d'acide acétique, le tout maintenu pendant quelques heures dans un bain-marie à l'ébullition. Le précipité qu'on obtient dans ces conditions renferme tout le phosphore, mais il est complexe. Il est constitué principalement par un pyrophosphate complexe : $Ph^2O^7Mg^{1.5}(AzH^4) + n\,H^2O$, mais il renferme aussi une certaine quantité de sodium, rempla-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1er janvier 1897, p. 9.

çant environ un quart de l'ammonium, et a, par conséquent, la formule $3\ Ph^2O^7Mg^{1.5}(AzH^4) + Ph^2O^7Mg^{1.5}Na$.

Les auteurs ont analysé comparativement les précipités magnésiens fournis dans les conditions ci-dessus, non seulement par le pyrophosphate, mais aussi par le métaphosphate de soude préparé soit à basse température (dessiccation à 280 degrés), soit à haute température (métaphosphate vitreux préparé au rouge sombre), et ils ont constaté que ces divers précipités avaient une constitution identique, ce qui montre avec quelle facilité l'acide métaphosphorique se transforme en acide pyrophosphorique dans les conditions spéciales de ces précipitations.

La stabilité relative et l'insolubilité du pyrophosphate ammoniaco-magnésien correspondent à celles de l'orthophosphate, avec cette différence essentielle que le pyrophosphate prend naissance dans un milieu rendu acide par l'acide acétique, milieu dans lequel l'orthophosphate est, au contraire, soluble.

Lorsque le précipité de pyrophosphate ammoniaco-magnésien est soumis à des lavages trop prolongés avec une solution acétique, il finit par se modifier ; la proportion de magnésium y diminue, sans que l'acide phosphorique paraisse se dissoudre en proportion sensible. Ainsi, tandis que dans le précipité normal le rapport $Ph^2 : Mg$ est voisin de 1.50, il tend à se rapprocher de 1.20 quand on lui fait subir ces lavages.

Enfin, les auteurs établissent qu'il est nécessaire que la précipitation se fasse en présence d'une forte proportion de sels ammoniacaux ; sinon, le rapport $Ph^2 : Mg$ se rapproche de l'unité, et il reste en solution dans les eaux-mères une dose appréciable de phosphore.

La précipitation à l'état de pyrophosphate de magnésie pur ne saurait donc être employée pour le dosage exact de l'acide pyrophosphorique, et il est nécessaire de précipiter celui-ci à l'état de pyrophosphate ammoniaco-magnésien X. R.

Différenciation des alcaloïdes par leurs précipités microcristallins. — M. VADAM (*Journ. de pharmacie et de chimie*, février 1897, p. 100). — L'auteur passe en revue tous les alcaloïdes, signale pour chacun d'eux ses réactions microchimiques et met en évidence celles qui permettent de différencier un alcaloïde des autres.

Cette étude forme un tableau trop détaillé pour que nous puissions le reproduire, et nos lecteurs pourront se reporter à l'article original. X. R.

Séparation de la codéine et de la morphine par l'anisol. — M. FOUQUET (*Journ. de pharmacie et de chimie*, 15 janvier 1897, p. 49). — M. Hugounenq ayant signalé la solubilité de la morphine dans l'anisol à froid, M. Fouquet a recherché l'action de ce dissolvant sur la codéine, et il a constaté qu'il dissout facilement la codéine à froid ; la solubilité de cet alcaloïde dans l'anisol croît avec la température (7 gr. 80 p. 100 à 9 degrés, 15 gr. 28 p. 100 à 16 degrés, 164 gr. p. 100 à 100 degrés), tandis que la morphine ne se dissout, à 100 degrés, que dans la proportion de 0 gr. 95 p. 100.

La solubilité de la codéine dans l'anisol augmente lorsqu'elle a déjà cristallisé dans ce dissolvant ; on peut atteindre 10 gr. 75 p. 100 à 0 degré, alors que, avant de cristalliser dans l'anisol, elle ne se dissolvait que dans les proportions de 7 gr. 80 p. 100 à 9 degrés.

Cette différence de solubilité dans l'anisol rend donc possible la séparation de la morphine et de la codéine. Pour le prouver, M. Fouquet a mêlé 1 gr. 044 de codéine avec 0 gr. 710 de morphine, et il a épuisé le mélange par 20 cc. d'anisol à 15 degrés ; il a filtré et lavé le filtre avec 10 cc. d'anisol. Après avoir desséché le résidu de morphine resté sur le filtre, M. Fouquet l'a pesé, et il en a trouvé 0 gr. 702, soit une perte de 1.026 p. 100.

Dans les recherches toxicologiques, l'anisol doit être employé de préférence aux autres dissolvants pour séparer la morphine de la codéine.

Méthode rapide d'analyse du gaïacol. — M. L. ADRIAN (*Répertoire de pharmacie*, février 1897, p. 57, d'après *Bulletin de thérapeutique*, janvier 1897). — L'auteur rappelle la méthode d'analyse du gaïacol due à MM. Béhal et Choay et fait remarquer qu'elle n'est généralement pas employée par suite des difficultés qu'elle présente. Il se sert de l'acide nitreux comme réactif pour l'analyse du gaïacol et utilise la coloration orangée qu'il donne avec une solution très étendue de gaïacol ; les autres parties constituant les créosotes officinales ne donnent pas la même coloration. L'auteur propose le mode opératoire suivant : 5 à 6 gr. du gaïacol à essayer sont placés dans un flacon d'environ 200 cc. et agités avec une certaine quantité d'eau ; on filtre, et le liquide filtré contient d'autant plus de gaïacol que celui-ci est contenu en plus grande quantité dans la créosote essayée. On étend ce liquide de 2 ou 3 fois son volume, et on mesure 1 cc. que l'on place dans un tube à essai rempli aux deux tiers d'eau. On ajoute 2 gouttes de nitrite de soude au dixième et une goutte d'AzO^3H ; on voit alors le liquide se colorer lentement en rouge orangé caractéristique pour le gaïacol pur. Si le produit examiné

contient moins de 50 p. 100 de gaïacol, il se formera une coloration jaunâtre. On obtient ainsi une appréciation de la valeur du produit; on peut, d'ailleurs, évaluer avec une approximation très suffisante la teneur en gaïacol. On prépare, pour cela, des mélanges artificiels de gaïacol pur et de créosote privée de gaïacol, de telle sorte qu'ils contiennent de 10 à 90 p. 100 de gaïacol pur. Ces mélanges, agités dans les proportions ci-dessus avec de l'eau distillée, sont filtrés et se conservent assez bien. Pour évaluer la teneur en gaïacol d'une créosote, on fait simultanément l'analyse avec un des types de comparaison, et il arrive un moment où les colorations comparatives sont identiques; le type employé indique alors la richesse du produit essayé. Cette méthode n'est pas rigoureusement exacte, mais elle donne des résultats plus satisfaisants que la distillation. X. R.

Dosage du bitartrate de potasse dans les vins. — M. H. GAUTIER (*Comptes rendus*, 8 février 1897, p. 298). — Le dosage du bitartrate de potasse dans le vin peut être effectué par la méthode suivante, qui permet d'opérer sur 100 cc., et dont les résultats sont comparables entre eux :

Dans une fiole conique de 250 cc., on évapore 100 cc. de vin à 15 cc. environ et on abandonne dans un endroit frais pendant deux à trois jours, en plaçant à côté une solution aqueuse saturée de bitartrate de potasse. L'excès de tartre se dépose ; on décante l'eau-mère sur un petit filtre et on en mesure exactement le volume. On lave plusieurs fois par décantation les cristaux de tartre avec la solution saturée de bitartrate, en jetant chaque fois les eaux de lavage sur le filtre. Celui-ci est introduit dans la fiole conique et on y ajoute un volume de solution saturée de bitartrate égal à celui du liquide évaporé. On ajoute de l'eau pour faire environ 100 cc.; on dissout à chaud et on titre l'acidité au moyen d'une solution titrée de potasse en présence de phénolphtaléine. Le nombre ainsi obtenu doit subir une correction, car la solubilité du bitartrate dans l'eau est plus grande que dans le liquide complexe d'où les cristaux se sont déposés ; on retranchera donc du nombre trouvé une quantité proportionnelle au volume final du liquide évaporé. Pour déterminer la valeur de la constante qui, d'ailleurs, est indépendante du vin, on évapore dans deux fioles 100 cc. du même vin, en les amenant à des volumes différant d'une dizaine de cc. ; la différence des valeurs obtenues permet de faire le calcul de la constante. On a ainsi reconnu que, pour chaque 10 cc. du liquide évaporé, il faut retrancher 0 gr. 15 du poids de bitartrate trouvé par litre.

Les résultats fournis par cette méthode sur divers échantillons

de vins amenés par dilution ou concentration à un volume connu s'écartent peu des valeurs calculées. On peut se servir, pour effectuer ce dosage, d'une partie connue du liquide ayant servi à la détermination de l'alcool. X. R.

Recherche des couleurs de la houille et du caramel dans les vins. — MM. ALB. D'AGUIAR et W. DA SILVA (*Comptes rendus*, 22 février 1897, p. 408). — Les auteurs donnent les résultats de leurs recherches sur la différenciation des couleurs de la houille et celles du caramel, dont la confusion paraissait possible, d'après la note de M. da Cruz Magalhaès (1). Il ressort de leurs essais que, même lorsque les vins contiennent une forte proportion de caramel, ils ne donnent, par agitation avec l'alcool amylique et en présence de l'ammoniaque, qu'une coloration douteuse. La coloration de la soie est très faible avec le caramel, tandis qu'elle est nette avec les couleurs de la houille. Les résidus d'évaporation des liqueurs amyliques, traités par SO^4H^2 et HCl, caractérisent nettement les couleurs jaunes de la houille ; le caramel donne, dans ces conditions, une coloration brun noir. On voit donc que la matière colorante du caramel donne des résultats douteux ou négatifs par l'alcool amylique, tandis que les couleurs jaunes de la houille donnent des réactions nettes. L'emploi de l'alcool amylique et les essais de teinture pour la recherche des colorants de la houille ne permettent donc pas la confusion avec les couleurs du caramel. X. R.

Recherche de la peptone dans les urines. — MM. BOGOMOLOFF et VASSILIEFF (*Répertoire de pharmacie*, mars 1897, p. 110, d'après *Médecine moderne*). — Les auteurs opèrent de la manière suivante : l'urine est traitée par l'acide trichloracétique en excès et filtrée ; les matières albuminoïdes sont ainsi précipitées, sauf la peptone, qui est soluble dans un excès de réactif. Le liquide filtré est traité par le sulfate de cuivre et la soude caustique jusqu'à réaction neutre. On obtient alors la coloration caractéristique du biuret, qui révèle la présence de la peptone. On peut également saturer avec des cristaux de sulfate d'ammoniaque l'urine bouillie, filtrer et traiter le liquide obtenu par l'acide sulfosalicylique cristallisé, qui précipite la peptone. En outre, la solution de peptone dans l'acide trichloracétique, évaporée lentement à l'étuve sur un verre de montre, se colore en rose, puis en violet, et à la fin de la dessiccation, en violet fauve.

La solution trichloracétique, dissoute dans l'eau et traitée par le réactif du biuret, donne une coloration violette sale. X. R.

---

(1) *Annales de chimie analytique*, janvier 1897, p. 31.

Recherche de la santonine dans l'urine. — M. DACLIN (*Gazette des Hôpitaux de Toulouse*, janvier 1897). — La recherche de la santonine dans l'urine peut être effectuée par un des procédés suivants, dont la sensibilité est remarquable :

1° Le premier procédé est basé sur la coloration rose que prend l'alcool amylique agité avec l'urine contenant de la santonine et préalablement alcalinisée;

2° L'urine (30 cc.) est additionnée de sous-acétate de plomb et de sulfate de soude, pour précipiter l'excès de plomb. Le liquide filtré est évaporé dans deux capsules à une douce chaleur. Une goutte de SO^4H^2, versée sur l'un des deux résidus, produit, avec la santonine, une coloration violette; l'autre résidu est traité par une goutte de potasse alcoolique, qui développe une belle coloration rose;

3° 10 cc. d'urine sont agités avec 5 cc. de chloroforme; après décantation, celui-ci est évaporé dans deux capsules, et les résidus sont traités comme précédemment.

La rhubarbe ne donne, dans ces essais, aucune coloration.

X. R.

Dosage du tannin dans l'écorce de chêne. — M. MULLER (*Bull. Soc. chim.*, 5 janvier 1897 p. 2). — M. Muller a constaté que, lorsqu'on veut doser le tannin dans l'écorce de chêne, on trouve des chiffres différents, suivant qu'on opère immédiatement ou au bout d'un certain temps sur la liqueur provenant de la décoction de l'écorce. Ces différences peuvent être de 20 pour 100 ; elles sont dues à une réabsorption de la matière tannante par l'écorce pendant le refroidissement. Si l'on veut faire des dosages exacts, la liqueur à titrer doit être prélevée aussitôt après la cessation de l'ébullition et aussi claire que possible. Dans ces conditions, on trouve les mêmes chiffres qu'avec les extracteurs ordinaires, qui peuvent être remplacés plus simplement par un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. 20 gr. d'écorce sont épuisés en moins d'une heure par 1 litre 1/2 d'eau.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du sélénium. — M. A. W. PIERCE (*The Analyst*, février 1897, p. 47). — La précipitation du sélénium par l'acide sulfureux n'étant pas toujours absolument complète, l'auteur rend cette séparation plus absolue par l'action de l'iodure de potassium sur la solution acide du composé sélénié. La méthode employée est la suivante : la solution contenant le sélénium est

diluée à 400 cc. environ ; elle est acidifiée avec HCl et traitée par 3 gr. d'iodure de potassium ; on porte à l'ébullition pendant dix à vingt minutes, et, lorsque le sélénium précipité est entièrement transformé en sa modification noire, on peut être assuré qu'il est absolument exempt d'iode entraîné mécaniquement. Le sélénium est réuni sur un filtre d'amiante, lavé et séché à 100 degrés jusqu'à poids constant. La précipitation et la filtration demandent, dans ces conditions, trente minutes au maximum. Les acides sélénieux et sélénique peuvent être dosés par la méthode précédente, mais, dans le cas où l'on se trouve en présence d'acide sélénique, pour éliminer complètement l'iode, il est nécessaire de faire bouillir pendant un temps plus long qu'il n'a été indiqué précédemment. Quoique cette méthode ne puisse permettre la détermination de l'acide sélénieux dans l'acide sélénique, elle a cependant l'avantage de donner très rapidement la proportion totale du sélénium. H. C.

Séparation des métaux par l'acide chlorhydrique gazeux. — M. J. BIRD MOYER (*Jour. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1029). — Le principe des diverses méthodes proposées par l'auteur est basé sur la transformation des oxydes métalliques en chlorures volatils, sous l'influence d'un courant d'HCl gazeux.

L'HCl gazeux est produit en laissant tomber goutte à goutte SO^4H^2 concentré sur HCl concentré contenu dans un ballon de 3 litres. Le gaz est séché par passage successif sur SO^4H^2 et sur du chlorure de calcium. La substance à analyser est pesée dans une nacelle de porcelaine, qui est introduite dans un tube à combustion en verre de Bohême.

Ce dernier est, au préalable, lavé à l'alcool ou à l'éther, pour chasser toute trace d'humidité. Le tube est en relation avec un flacon à 2 tubulures contenant environ 300 cc. d'eau distillée.

Pour la séparation de l'arsenic, on ajoute 10 cc. d'AzO^3H. Le tube mettant en relation le tube à combustion avec le flacon tubulé, plonge un peu au-dessous de la surface du liquide. Pour empêcher toute perte, le condenseur est en relation avec un second petit flacon. Deux robinets se trouvent à chaque extrémité du système, pour empêcher toute absorption. L'expérience terminée, la nacelle est introduite dans un exsiccateur à SO^4H^2, dans lequel on peut faire le vide, s'il est nécessaire.

Séparation du plomb et de l'antimoine. — Les oxydes sont pesés et introduits dans la nacelle. Le gaz HCl traverse le tube à froid, jusqu'à conversion intégrale de l'oxyde de plomb en chlorure. On chauffe alors avec la plus petite flamme d'un Bunsen.

La séparation n'est complète qu'au bout de sept heures. On peut humecter, au préalable, les oxydes avec une goutte d'H Cl.

Séparation du plomb et du bismuth. — On opère comme précédemment. On fait ordinairement passer le gaz à froid, pendant une heure. On peut activer la réaction, en chauffant légèrement, au-dessous de 180 degrés; car, à cette température, un peu de chlorure de plomb peut être entraîné. Dans ce cas, le sublimé, légèrement jaune, apparaît au-dessus de la nacelle et ne peut pas être chassé comme celui de bismuth.

La séparation est complète au bout de six à sept heures.

Séparation de l'antimoine et du cuivre.— L'opération se conduit comme précédemment et exige environ huit heures. Il n'est pas bon d'humecter, dans ce cas, le mélange des oxydes avec H Cl, car le chlorure de cuivre a tendance à décrépiter.

Séparation du bismuth et du cuivre. — On opère comme pour le mélange de bismuth et de plomb. Il faut environ sept heures pour une séparation complète. On peut, à la fin, chauffer plus fortement, pendant dix minutes, afin d'assurer la complète séparation du bismuth. Lorsqu'on humecte, même inconvénient que pour le précédent dosage.

Séparation du cuivre et de l'arsenic. — Le gaz H Cl transforme complètement, à froid, l'arsenic en chlorure. Une douce chaleur le chasse entièrement, et il reste un chlorure anhydre de cuivre, de couleur brune, qui peut être pesé tel quel.

Séparation de l'arsenic et de l'argent. — Le mélange doit être finement pulvérisé, comme en général dans tous ces essais.

Séparation de l'arsenic et du cadmium. — Se fait comme les deux précédents.

Séparation de l'arsenic et du fer. — Le gaz H Cl agit rapidement, même à froid, et donne un liquide vert clair. On chauffe doucement, afin de chasser l'humidité, en même temps que le chlorure d'arsenic. Jannasch et Schmidt séparent l'arsenic du fer en plaçant le produit à analyser dans un grand ballon en verre dur et évaporant à sec, avec Az O^3 H, dans un courant d'air. Ils volatilisent ensuite l'arsenic dans H Cl gazeux, à 120 degrés. Il est très difficile de n'avoir point de projections dans ce dosage.

Séparation de l'arsenic et du zinc.— La même difficulté se présente dans la séparation du zinc et de l'arsenic. On obtient une masse liquide, qu'il est très difficile d'évaporer sans projections.

Séparation de l'arsenic, du cobalt et du nickel. — Le mélange est très rapidement attaqué, à froid, par le gaz H Cl, en donnant un chlorure rose. On chauffe légèrement pour chasser l'arsenic, sans dépasser la température de 120 degrés. Pour le nickel, on obtient un chlorure rouge-saumon. L'auteur a analysé la nickéline (Ni As) par la méthode précédente. Une certaine quantité est

dissoute dans AzO^3H et évaporée dans une capsule de porcelaine. Elle est redissoute dans très peu de liquide et passée dans une nacelle de porcelaine, où elle est évaporée à sec. On chauffe à l'étuve à 110 degrés, pendant une demi-heure, pour chasser les dernières traces d'acide. La substance riche est alors traitée à froid par le gaz H Cl, pendant cinq heures. La transformation est complète. On chauffe pendant une heure à 150 degrés, pour entraîner la totalité de l'arsenic et de l'humidité.

Le chlorure de nickel est évaporé avec AzO^3H, calciné et pesé à l'état de Ni O. L'arsenic est dosé à la manière ordinaire. Au lieu d'employer nne nacelle de porcelaine, qui n'a d'avantage que lorsque les chlorures non volatils doivent être pesés directement, on peut employer un ballon en verre dur. Le minerai est placé dans le ballon, attaqué par AzO^3H et on évapore à l'aide d'un courant d'air. Les oxydes obtenus sont alors séparés dans le courant d'HCl. P. T.

Présence du plomb dans l'eau d'un puits. — M. VAN HAMEL ROOS (*Revue internationale des falsifications,* novembre-décembre 1896).— M. van Hamel Roos a eu l'occasion d'observer la présence du plomb dans l'eau provenant d'un puits, et les recherches faites sur place lui ont permis d'en déterminer la cause; en examinant le puits, il constata que des racines de végétaux avaient abondamment pénétré dans les joints de la maçonnerie et formaient un amas d'une épaisseur de 75 centimètres; une partie de ces racines était en putréfaction, et l'analyse chimique démontra qu'elles communiquaient à l'eau des combinaisons ammoniacales en assez grande quantité. Or, après avoir fait manœuvrer pendant un certain temps la pompe qui servait à faire monter l'eau du puits, de manière à ne prendre l'échantillon destiné à l'analyse que sur l'eau n'ayant pas séjourné dans les tuyaux, M. van Hamel Roos ne trouva pas de plomb, tandis que l'eau recueillie aux premiers coups de pompe en renfermait d'assez grandes quantités; l'eau qui s'écoulait après évacuation de celle qui avait séjourné dans les tuyaux, bien qu'impure et ammoniacale, ne contenait pas de plomb, parce qu'elle n'était pas restée assez longtemps dans les tuyaux pour dissoudre du plomb; au contraire, l'eau qui avait séjourné dans les tuyaux avait dissous une certaine proportion de plomb, grâce à la présence de l'ammoniaque.

Le fait observé par M. van Hamel Roos prouve qu'il est utile de rechercher de temps en temps, dans les eaux potables puisées au moyen d'une pompe, la présence de l'ammoniaque et du plomb, surtout si le puits est situé à proximité d'arbres et de broussailles.

Préparation du nitroprussiate de soude. — M. F. S. HYDE (*Journ. of. Amer. Chem., Soc.*, 1897, p. 23). — L'auteur indique le procédé suivant pour obtenir ce réactif dans un état convenable de pureté et de sensibilité.

On met 60 gr. de ferrocyanure de potassium pulvérisé dans une capsule de dimension moyenne, et on y ajoute une solution de 150 gr. d'AzO^3H concentré. (D=1.42) et de 100 cc. d'eau. On chauffe le tout sous une hotte, et, lorsque le dégagement des gaz a cessé, on évapore au bain-marie, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide, mélangées avec de l'eau, dans un tube à essai, ne donnent plus de coloration bleue avec une solution de sulfate ferreux, mais produisent dans ces conditions un nuage vert foncé.

Ce résultat n'est obtenu, quelquefois, qu'au bout d'une heure.

Le liquide rouge brun foncé est concentré à la moitié de son volume. On laisse ensuite refroidir lentement, pendant une nuit. Des cristaux de nitrate de potasse souillés de substances noirâtres se séparent. On décante le liquide et on le neutralise, en agitant, par le carbonate de soude sec, ce qui produit une écume brun verdâtre et une solution rouge. On chauffe au bain-marie; on filtre et on lave. On évapore le liquide rouge à la moitié de son volume et on laisse cristalliser par refroidissement lent sur le bain-marie. Les cristaux sont composés principalement de croûtes de nitrates de soude et de potasse, mélangées à quelques aiguilles rouges de nitroprussiate.

On décante l'eau-mère, et on traite les cristaux impurs avec aussi peu d'eau que possible, juste assez pour dissoudre les nitrates et laisser les aiguilles rouges.

Ces cristaux rouges peuvent être recristallisés par dissolution, dans une petite quantité d'eau distillée, en concentrant jusqu'à un faible volume.

Le rendement est de 25 p. 100 du poids du ferrocyanure employé. P. T.

Analyse des mélanges fulminants. — MM. JONES et F. WILCOX (*The Analyst*, février 1897, p. 54). — La propriété du fulminate de mercure d'être soluble dans l'acétone saturée d'ammoniaque a été utilisée par les auteurs pour séparer ce composé du sulfure d'antimoine et du chlorate de potasse, dont le mélange constitue les poudres fulminantes.

La substance à analyser est pesée, puis placée sur un filtre taré, que l'on a, au préalable, humecté du dissolvant; ce filtre est placé dans un entonnoir à robinet. On laisse agir l'acétone saturée d'ammoniaque pendant trois ou quatre heures, puis on lave avec ce même liquide jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne

plus de coloration avec le sulfhydrate d'ammoniaque ou de résidu par évaporation. Le résidu laissé sur le filtre est séché, puis pesé; la perte subie représente le fulminate de mercure. Le chlorate de potasse est ensuite éliminé par l'eau bouillante, le sulfure d'antimoine reste comme résidu.

Deux poudres fulminantes de composition connue, analysées par cette méthode, ont donné les résultats exacts suivants :

	A	B
Sulfure d'antimoine	36.47	37.34
Chlorate de potasse.	33.25	46.03
Fulminate de mercure	30.27	16.61

H. C.

Détermination du titre du permanganate. — M. V. E. PAWLOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 621 à 647). — L'auteur étudie, d'abord, l'influence de l'acidité de la liqueur à titrer sur la réduction du permanganate de potasse. Il est de règle d'admettre, dit-il avec Mohr, qu'une forte acidité de la liqueur à titrer est indispensable pour éviter la formation d'un précipité de peroxyde de manganèse. Or, il n'en est rien, et la formation de ce précipité dépend uniquement de la façon dont on conduit le titrage. Si l'on verse brusquement, dans une solution de sulfate ferreux, une quantité assez grande de permanganate et que l'on agite insuffisamment, il se forme un contact imparfait, qui n'amène la réduction du permanganate que jusqu'au peroxyde, lequel se précipite en grumeaux ne réagissant plus que lentement sur le sulfate ferreux.

Si, au contraire, l'on verse le permanganate avec ménagement et que l'on agite sans interruption, la liqueur reste limpide et cela jusque vers la fin de la réaction, où il se forme un léger précipité brun. Si, à ce moment, on ajoute SO^4H^2, la teinte s'éclaircit, et l'on peut terminer et saisir facilement la fin du titrage.

Essai I. — *a.* Solution de sulfate ferreux, contenant 1 gr. 651 de sel par 25 cc., traitée par le permanganate jusqu'à formation de léger trouble = 28 cc. 6 de permanganate, puis additionnée de SO^4H^2 (10 cc.) et retraitée par 1 cc. 3 de permanganate pour achever la réaction. Quantité totale de permanganate employé = 29 cc. 83.

b. La même quantité de sulfate ferreux, acidulée par SO^4H^2 dès le début du titrage, exige en tout 29 cc. 88 de permanganate.

Essai II. — *a.* Solution de 2 gr. 9836 de sulfate double de fer et d'ammoniaque dans 50 cc. d'eau, traitée jusqu'à léger trouble

par 36 cc. 2 de permanganate, puis par SO^4H^2 et par le reste du permanganate nécessaire pour achever la réaction. Exige en tout 36 cc. 55 de permanganate.

b. La même quantité de sel double, en solution acide depuis le début du titrage, exige en tout 36 cc. 55 de permanganate.

De ces essais, il résulte que la réduction du permanganate par les sels ferreux, aussi bien en solution acide qu'en solution neutre, se passe d'après la réaction

$$10FeSO^4 + 2KMnO^4 = 5Fe^2O^3, 7(SO^3) + K^2SO^4 + 2MnSO^4$$

et non d'après la réaction suivante :

$$6FeSO^4 + 2KMnO^4 + 6H^2O$$
$$= 2MnO^2, H^2O + Fe(OH)^3 + 5Fe(OH)SO^4 + K^2SO^4$$

comme on aurait pu s'y attendre par analogie, d'après le processus de l'oxydation du sulfate manganeux.

Étant données les impuretés réductrices contenues souvent dans les acides, il y a lieu de n'employer dans les titrages que le minimum d'acide nécessaire, aussi bien dans le cas de titrage par le fer et les sels ferreux que par l'acide oxalique.

Une remarque intéressante résulte des essais III et IV de l'auteur, c'est que l'on peut remplacer SO^4H^2 par $AzO^3.H$ à 10 pour 100, aussi bien pour le titrage par les sels de fer que par l'acide oxalique.

Titrage du permanganate par le fer métallique. — Une des principales causes d'erreur dans ce titrage provient de la présence du carbone dans le fer, dans lequel on admet une teneur de 0.3 à 0.45 de carbone pour 100. L'auteur entreprend des essais dans le but de rechercher la meilleure manière de dissoudre le fer, de façon que le carbone fasse compensation, c'est-à-dire que le carbone, qui ne partira pas à l'état de carbure d'hydrogène lors de l'attaque du fer, réduise une quantité de permanganate correspondante à celle que réduirait 0.3 à 0.45 de fer.

Essai V. — 25 mètres de fil de fer de Trommsdorff, bien nettoyé, pesant 8 gr.6602, sont dissous à froid dans SO^4H^2 (105 cc. de solution contiennent 18 gr. de SO^4H^2). Le résidu, lavé à l'acide dilué et chaud, est recueilli sur un filtre en parchemin. Ce résidu, traité par le permanganate (1 cc. de cette solution de permanganate = 0.01027 Fe), en réduit 7 cc. 66, soit 0 cc. 88 par gramme de fer employé, ce qui fait que le résidu correspond à 0 gr. 00904 de fer par gramme de fer employé.

La solution ne contenait que de très petites quantités de fer.

Essai VI. — 36 mètres de fil = 8 gr. 8535 — même quantité de SO^4H^2 que dans l'essai précédent. La dissolution est faite à une douce chaleur, puis est soumise à une ébullition de quinze minutes. Le résidu lavé est traité par le permanganate et en

réduit 3 cc. 39, donc par gramme de fer 0 cc. 383 correspondant à 0.0045 de fer.

La solution ne contenait que des traces de fer.

Essai VII. — 36 mètres de fil = 8 gr. 8526 — SO^4H^2 identique aux précédents : 110 cc. La dissolution est faite à une température aussi élevée que possible et suivie d'une ébullition de une heure et demie et d'une concentration suffisante pour amener, par le refroidissement, la cristallisation du sulfate ferreux. Le résidu réduit 2 cc. 06 de permanganate, soit, par gramme de fer, 0 cc. 233 correspondant à 0.0027 de fer.

La solution ne contenait que des traces de fer estimées à 0 gr. 0008.

En comparant ces essais et en admettant une teneur de 0.4 pour 100 de carbone, on voit que l'essai VI est celui qui donne les meilleurs résultats; 99.6 de fer, plus une quantité de carbone correspondante à 0.45 de fer = 100.05 de fer.

Dans la détermination du titre du permanganate par le fer, il y a encore deux sources d'erreurs qu'il ne faut pas négliger.

1° L'oxydation du sulfate ferreux par l'oxygène de l'air dissous dans SO^4H^2 faible;

2° L'entraînement de particules salines par le courant d'hydrogène formé dans l'attaque du fer. On y remédie en faisant bouillir au préalable l'acide étendu dans le ballon où doit se faire l'attaque et en laissant refroidir jusqu'à 80 degrés environ. Quant à l'entraînement des particules, il suffit d'adapter au ballon, pendant l'attaque, un tube à boules où le gaz viendra se laver et abandonner les particules entraînées. Après l'attaque, ce liquide est réuni à celui du ballon.

Titrage du permanganate par le sulfate double de fer et d'ammoniaque. — Les résultats de ce titrage sont très satisfaisants dans le cas de l'absence totale de peroxyde dans le sulfate double. Le titrage donna 0.011638, alors que la moyenne donnée par les autres méthodes fournissait 0.01166.

Il est indispensable, dans ce mode de titrage, de ne pas perdre de vue la facilité avec laquelle les solutions de sel double peuvent s'oxyder. En effet, des solutions préparées avec de l'eau bouillie présentaient un trouble manifeste au bout de quinze minutes de contact avec l'air.

Il est bon, en tous cas, de ne pas se servir, pour un essai, de sel double pulvérisé depuis un certain temps.

Titrage par l'acide oxalique anhydre. — Ce titrage est très exact, si l'on se sert d'acide parfaitement pur et anhydre, et que l'on évite l'absorption d'humidité pendant les pesées. En effet, l'auteur a remarqué que 1 gr. 7466 d'acide oxalique anhydre,

placé pendant dix minutes dans la cage de la balance, ont absorbé 0 gr. 0021 d'humidité.

L'auteur s'est servi d'acide purifié par la méthode de Stolbe : cristallisation d'abord dans HCl à 10 pour 100, puis dans l'eau : cet acide ne laissait aucun résidu fixe par incinération. La dessiccation avait eu lieu, avec un soin particulier, à l'aide de la chaleur et du vide. Un point important à observer est de faire le titrage à une température ne dépassant pas 35 à 40 degrés.

Voici la meilleure manière d'opérer :

On verse dans la solution d'acide oxalique la moitié ou les trois quarts de la solution permanganique nécessaire à l'oxydation totale, après quoi l'on chauffe le tout avec précaution sur une petite flamme, en agitant de temps en temps, jusqu'à apparition d'un précipité rouge d'oxyde de manganèse. On cesse alors de chauffer et on agite vivement. La liqueur s'éclaircit, devient d'une couleur rousse, puis vineuse, et enfin se décolore en dégageant une quantité notable de CO^2. Si, au moment où la liqueur se décolore, l'on prend sa température, on remarque qu'elle est précisément de 35 à 36 degrés. On continue alors le titrage en ajoutant le permanganate goutte par goutte, qui disparaissent jusqu'à la fin, sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Berthelot a donné de ces réactions une explication fort probante en admettant que MnX^2 peut se transformer en MnX^3 et MnX^4, et que ces combinaisons, très instables, cèdent leur oxygène plus facilement que le permanganate.

Le titre trouvé par cette méthode a été de 0.010302, alors que la moyenne des autres titrages était de 0.010295.

Titrage à l'acide oxalique aqueux. — L'inconvénient de ce procédé réside dans le fait qu'il est bien difficile d'arriver à avoir des cristaux, même très fins, complètement exempts d'eau-mère.

En effet, il est arrivé à l'auteur de constater que, dans des préparations soignées, il se trouvait de 0.3 à 0.6 pour 100 de plus d'eau que n'en comportait la formule ; par conséquent, pour se servir de cet acide, il faut, à chaque essai, l'analyser pour y doser acidimétriquement ou autrement la quantité d'acide qu'il contient réellement.

Titrage par l'oxalate sodique. — Au premier abord, l'oxalate sodique est un des corps offrant le plus de garantie pour le titrage du permanganate ; il n'est nullement hygroscopique et ne contient pas d'eau de cristallisation. Néanmoins, il n'est pas facile de l'obtenir à un état de pureté parfaite. L'auteur a cependant obtenu de bons résultats avec les produits moyens de recristallisations du sel du commerce.

En préparant l'oxalate au moyen du bicarbonate sodique et de l'acide oxalique purs, il s'est heurté à la difficulté déjà signalée par Souché et Lenson, à savoir que l'oxalate formé retenait une certaine proportion de bicarbonate sodique, dont on ne peut se débarrasser qu'en traitant le sel par l'acide acétique à 90 pour 100, évaporant à siccité, triant les amas de cristaux d'acétate de soude qui se trouvaient de place en place, lavant le reste plusieurs fois à l'eau, puis à l'alcool, et séchant à 110 degrés. On peut, de la sorte, obtenir un sel donnant un bon titrage. Néanmoins, il est préférable de préparer l'oxalate sodique par le sodium (alcool sodé) et l'acide oxalique pur en proportions exactes. Il est bon d'avoir une méthode pour s'assurer de la composition exacte de l'oxalate. Par simple incinération et pesée de la soude restant, on n'arrive qu'à des résultats peu précis. L'auteur s'arrête au mode suivant : on mélange intimement un poids déterminé de sel et de silice en proportion convenable pour faire un silicate de la formule $Na^2 Si O^3$, et l'on incinère d'abord avec précaution, puis au rouge blanc pendant vingt à trente minutes, car les dernières parties de $C O^2$ se déplacent lentement.

On obtient de la sorte un verre transparent incolore et complètement soluble dans l'eau. L'oxalate, la silice et le résidu de silicate de sodium étant pesés, on déduit du poids du silicate la quantité de sodium ou de soude, qui doit être exactement la même que celle que l'on déduit par le calcul du poids d'oxalate employé. L'oxalate de sodium pur n'étant nullement hygroscopique et se conservant sans variations, constitue le meilleur moyen de titrage du permanganate.

Titrage au moyen de l'oxalate de plomb. — Stolbe (*The Analyst*), considérant qu'il était facile d'obtenir l'oxalate de plomb pur, le proposait comme moyen de titrage. En effet, ce sel cristallise sans eau et n'est pas hygroscopique ; en outre, il possède un poids moléculaire élevé, ce qui constitue, à un certain point de vue, un avantage sur les autres substances pouvant servir au même but. L'auteur s'aperçut que la préparation d'un oxalate de plomb pur normal était très difficile, mais qu'une fois obtenu dans ces conditions ce sel donnait au titrage des résultats très voisins de ceux fournis par les autres méthodes. La conclusion de l'auteur à ce sujet est que l'oxalate de plomb peut être employé pour la détermination du titre du permanganate, mais que la préparation d'un oxalate de plomb pur normal est entourée de tant de difficultés que le procédé offre peu d'avantages par rapport aux autres. F. S.

Recherche des matières colorantes de la bile dans l'urine. — (*Schweizerische Wochenschrift f. Chem. und Pharm.*, 5 mars 1897, p. 106). — Pour cette recherche, on emploie la méthode de Jolles. Pour cela, on mélange dans une éprouvette graduée :

Urine.	5 cc.
HCl à 10 p. 100.	quelques gouttes.
Chlorure de baryum	en excès.
Chloroforme pur.	5 cc.

On agite pendant quelques minutes, puis on laisse déposer dix minutes à un quart d'heure. Le chloroforme tend à se séparer du liquide; on le recueille, mélangé avec le précipité, au moyen d'une pipette. Cela fait, on laisse évaporer au bain-marie dans un verre de montre, et on laisse déposer ensuite. Le liquide aqueux qui surnage est alors enlevé; le précipité présente les couleurs de la bile, il est très coloré ; si l'urine ne contient que 0.01 p. 100 de bile, le précipité est déjà manifestement coloré. Lorsqu'on le traite par 3 gouttes d'AzO^3H concentré, contenant un tiers d'acide azoteux, on voit apparaître les anneaux colorés verts et bleus.

BIBLIOGRAPHIE

Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des Combustibles, des Minerais de fer, des Fontes, des Aciers et des Fers, par M. G. Arth, professeur de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Nancy. 1 vol. in-8° de 313 pages, avec 61 figures et 1 planche hors texte. *Prix* : 8 *francs* (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). — Voici un ouvrage pratique et appelé certainement à rendre des services aux chimistes analystes. L'auteur y a décrit les dosages qu'il est utile d'effectuer sur les substances mentionnées dans le titre de son ouvrage ; pour ces méthodes de dosages, il entre dans tous les détails qu'il est nécessaire de connaître pour arriver à les pratiquer, et les figures très claires et très bien faites qui accompagnent le texte contribuent à en rendre la compréhension très facile.

Dans la première partie, consacrée aux combustibles, l'auteur décrit minutieusement la détermination du pouvoir calorifique et l'emploi de l'obus calorimétrique de M. Malher ; les détails pratiques dans lesquels il entre sur ce sujet rendront grand service aux chimistes qui n'ont pas eu encore l'occasion d'y avoir recours.

La seconde partie comprend l'essai et l'analyse des minerais, et la troisième partie, l'analyse des produits métallurgiques : fers, fontes et aciers.

Dans chacune de ces parties, l'auteur suit la même méthode ; il décrit les principaux procédés qu'on peut employer pour effectuer les

dosages, en indiquant les avantages et les inconvénients que chacun d'eux présente, la rapidité avec laquelle ils peuvent être faits, l'exactitude dont ils sont susceptibles.

En adoptant cette manière de faire, l'auteur a voulu que le chimiste pût se rendre compte lui-même de la méthode qu'il doit adopter. Son choix devra se porter sur des méthodes faciles et rapides, s'il doit les appliquer au contrôle journalier d'une fabrication ; il se portera, au contraire, sur des méthodes plus précises, mais d'une application plus longue et plus délicate, s'il s'agit d'autres analyses. Enfin, chaque fois que la chose a été possible, l'auteur a joint à la description des méthodes une appréciation des résultats qu'elles peuvent fournir, en se fondant sur son expérience personnelle ou sur des renseignements sérieux qu'il a pu se procurer.

Aussi, cet ouvrage a-t-il le grand mérite de pouvoir être un guide sérieux pour les chimistes appelés à faire l'analyse des substances qui y sont étudiées. X. R.

Les nouveautés chimiques pour 1897, par C. Poulenc, docteur ès sciences. — 1 volume de 248 pages, avec 160 figures. — J.-B. Baillière et Poulenc, éditeurs. *Prix*, 5 *francs*.— L'auteur, poursuivant la tâche qu'il avait commencée l'année dernière, passe en revue les appareils chimiques qui ont été imaginés et décrits en 1896. Son volume est double de celui qu'il a fait paraître il y a un an, et il est très intéressant et très instructif à parcourir.

Le plan général du volume de 1896 a été conservé. Dans le premier chapitre, M. Poulenc a rangé tout ce qui a un caractère de généralité ; citons principalement : la lunette pyrométrique de MM. Mesuré et Nouel, pour la mesure des hautes températures ; les thermophones de M. Wiborgh, et, au sujet de l'éclairage, une série d'appareils à acétylène.

Dans le second chapitre, ont été réunis tous les appareils de manipulation chimique ; à signaler, notamment, l'usomètre de MM. Jannetaz et Goldberg, et de nombreux appareils de distillation, d'extraction et de filtration.

Le troisième chapitre, relatif à l'analyse chimique, est des mieux documentés et a été traité avec la plus grande compétence. Nous ne saurions citer tous les nombreux appareils qui y figurent, mais nous sommes convaincu que tous les analystes parcourront avec profit cette partie du volume de M. Poulenc.

Le quatrième chapitre est réservé aux appareils d'électricité, et le cinquième à la bactériologie.

En résumé, ouvrage pratique et fort utile pour les laboratoires.

X. R.

Agenda du chimiste pour 1897. — 1 volume de 612 pages. *Prix* : 2 *fr*. 50 (Hachette et Cie, éditeurs).— Nos lecteurs connaissent tous ce petit volume et savent combien il leur a rendu de services au laboratoire. Qu'il nous suffise de mentionner les notices qui figurent dans le volume de cette année :

Notice sur *A. Combes*, par M. Friedel.

Notice *sur les oxydases*, par M. G. Bertrand, dans laquelle l'auteur résume les résultats obtenus dans ses recherches si nouvelles et si intéressantes sur les ferments solubles oxydants des végétaux et des animaux.

Et enfin, l'*Examen chimique et l'estimation des huiles essentielles*, par MM. J. Dupont et Charabot.

Les auteurs ont groupé d'abord les essences en adoptant comme base de classification rationnelle les fonctions chimiques. Ils étudient ensuite les principales d'entre elles en indiquant leurs propriétés caractéristiques.

Cette notice, qui est très étendue, présente un grand intérêt pour les chimistes qui y trouveront, non seulement des données théoriques, mais aussi des méthodes rationnelles d'analyse et d'essai des essences.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 5 octobre au 25 novembre 1896 (1).

260.331. — 10 octobre 1896. — **Société Rudolph Koepp et C°.** — Procédé de préparation de l'acide lactique pur.

260.678. — 28 octobre 1896. — **Coutagne.** — Perfectionnements dans la fabrication des celluloses et des nitrocelluloses.

260.907. — 31 octobre 1896. — **Graff.** — Procédé de fabrication de l'hydrate de potassium pur au moyen d'une solution d'hydrate de potassium et d'hydrate de sodium.

261.236. — 7 novembre 1896. — **Schmidt.** — Nouveau procédé d'épuration de l'acide acétique brut.

261.326. — 16 novembre 1896. — **Allain.** — Mode de conservation du chloroforme chimiquement pur à l'aide du soufre, applicable aussi au bromoforme chimiquement pur.

261.511. — 23 novembre 1896. — **Wolters.** — Procédé pour transformer l'acide phosphorique des phosphates tribasiques naturels en acide phosphorique soluble dans le citrate.

261.625. — 25 novembre 1896. — **Schultz.** — Procédé de préparation du benzol et autres hydrocarbures aromatiques analogues.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

9544. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des alcools supérieurs dans les alcools et les eaux-de-vie;

Par M. X. ROCQUES.

Le dosage des alcools supérieurs dans les alcools et eaux-de-vie présente un grand intérêt; malheureusement, c'est un dosage fort délicat, pour lequel nous ne possédons pas une méthode analytique exacte, pouvant être mise en pratique avec une faible quantité d'eau-de-vie (un demi-litre, par exemple).

En l'absence d'une méthode rigoureuse et pratique de dosage de cette classe d'impuretés des alcools, nous avons depuis longtemps adopté un mode d'évaluation qui présente le double avantage d'exiger seulement une faible quantité de l'eau-de-vie à analyser et qui donne, sinon des résultats absolus, du moins des résultats comparables.

Cette méthode est basée sur l'action de l'acide sulfurique : on sait que, lorsqu'on chauffe un mélange à parties égales d'alcool éthylique pur et d'acide sulfurique monohydraté, il ne se produit aucune coloration, mais que, si l'alcool renferme des impuretés, il se produit, au contraire, une coloration jaune ou brune plus ou moins foncée. Cette réaction, indiquée par Dumas pour l'essai des alcools, fut appliquée par Savalle, et l'appareil imaginé par ce dernier, désigné sous le nom de diaphanomètre, sert encore dans certains cas à l'essai des alcools.

Mais l'acide sulfurique agit sur plusieurs des impuretés contenues dans l'alcool; il agit notamment sur les aldéhydes, dont les solutions alcooliques se colorent fortement en brun, et sur les isoalcools supérieurs, notamment l'alcool isobutylique et l'alcool isoamylique, qui se colorent également, quoiqu'avec moins d'intensité que les aldéhydes.

Aussi, pour utiliser l'action de l'acide sulfurique comme moyen d'évaluation des alcools supérieurs, est-il nécessaire de faire disparaître d'abord les aldéhydes. C'est dans ce but que nous avons, avec M. Ch. Girard (1), préconisé l'emploi des amines, et notamment du chlorhydrate de métaphénylènediamine.

Quand on traite à l'ébullition et au réfrigérant ascendant une solution étendue d'aldéhyde dans l'alcool avec du chlorhydrate de métaphénylènediamine, il se produit une combinaison stable (2) des deux corps; cette combinaison n'est pas détruite à la

(1) *Comptes rendus*, 1888, t. CVII, p. 1158.

(2) Cette réaction du chlorhydrate de métaphénylènediamine sur l'aldéhyde donne naissance à une matière colorante verte, d'une belle fluorescence, et on peut l'utiliser pour effectuer le dosage colorimétrique de l'aldéhyde.

température de l'ébullition, et, si l'on distille l'alcool ainsi traité, on obtient un liquide ne renfermant plus d'aldéhydes, mais contenant la totalité des alcools supérieurs.

C'est sur ce liquide qu'on fait agir l'acide sulfurique.

Au lieu d'employer le chlorhydrate de métaphénylènediamine, on peut faire usage d'un autre sel; c'est ainsi que M. Mohler (1) a indiqué le phosphate acide d'aniline, mais le premier sel donne une combinaison plus stable, et nous lui donnons la préférence.

La méthode de dosage des alcools supérieurs par l'action de l'acide sulfurique, appliquée au Laboratoire municipal de Paris (2), consiste à traiter 50 cc. d'alcool ou d'eau-de-vie — amenés exactement au titre alcoolique de 50° — par 1 gr. de chlorhydrate de métaphénylènediamine; on chauffe pendant une heure au réfrigérant ascendant; on laisse refroidir, puis on distille très lentement à feu nu ou au bain de sel, en poussant la distillation aussi loin que possible, tout en évitant de surchauffer le résidu dont les produits de décomposition passeraient à la distillation. On ramène le produit distillé au volume de 50 cc.

Dans un petit ballon de 125 cc., on verse 10 cc. de l'alcool distillé et 10 cc. d'acide sulfurique monohydraté pur, sans mélanger les deux liquides. On agite brusquement, pour effectuer le mélange, et on porte aussitôt le ballon sur la flamme d'un brûleur Bunsen, en ayant soin de maintenir le liquide en mouvement pour éviter une surchauffe en un point. Dès qu'un commencement d'ébullition se manifeste, ce qui se produit en moins de vingt secondes, on éloigne le ballon de la flamme, et on le laisse refroidir. On fait, dans les mêmes conditions, un essai, en prenant une solution de 0 gr. 500 d'alcool isobutylique pur dans un litre d'alcool à 50°. Le liquide coloré ainsi obtenu sert de terme de comparaison. On examine comparativement les deux liquides au colorimètre de Duboscq; on en déduit la teneur en alcool isobutylique de l'échantillon.

Le nombre ainsi obtenu doit subir une correction, car la coloration développée par l'acide sulfurique n'est pas absolument proportionnelle à la teneur en alcool supérieur. M. Saglier (3) a dressé un tableau graphique indiquant la teneur réelle en alcool isobutylique d'après la teneur apparente donnée par l'essai au colorimètre, en prenant comme type la solution d'alcool isobutylique au 1/2,000.

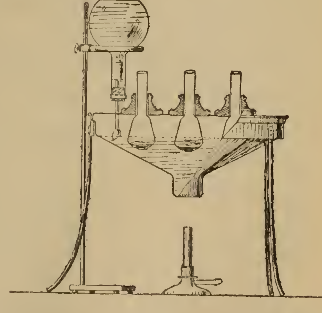
Dans le but de rendre la méthode plus sensible et plus exacte, nous lui avons fait subir quelques modifications. Voici quel est le mode opératoire employé :

(1) *Moniteur scientifique Quesneville*, 1891, p. 586.
(2) *Analyse des matières alimentaires*, par MM. Ch. Girard et Dupré, p. 287.
(3) *Analyse des matières alimentaires*, p. 289.

100 cc. d'alcool ou de l'eau-de-vie à analyser, préalablement distillé et amené exactement au titre alcoolique de 50°, sont placés dans un petit ballon à fond rond de 250 cc.; on ajoute 2 gr. de chlorhydrate de métaphénylènediamine et quelques grains de pierre ponce, et on chauffe au réfrigérant à reflux, de manière à maintenir le liquide à une douce ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on cesse de chauffer, et, quand le liquide est refroidi, on le distille.

Il faut avoir soin, pour effectuer cette distillation, d'incliner le ballon à 45 degrés environ et de le relier à un serpentin de verre par un tube assez large et terminé à ses deux extrémités en biseau. L'ébullition doit être assez vive pour que la distillation ne dure pas plus de quarante minutes; les petites précautions que nous venons d'indiquer sont utiles pour qu'il n'y ait pas d'entraînement de liquide pendant la distillation. Le réfrigérant doit être bien refroidi et avoir environ 1 mètre de longueur, de manière que le liquide distillé s'écoule à la température ordinaire; on recueille, dans un petit ballon jaugé, exactement 75 cc. de liquide, qui renferment la totalité de l'alcool et marquent par conséquent 66° 7 à l'alcoomètre. On rend ce mélange homogène par agitation.

Pour faire agir l'acide sulfurique sur ce liquide, nous nous servons de petits matras d'essayeur d'une capacité de 100 cc., dont on coupe le col de manière que celui-ci mesure environ 20 cm. de long. Avec une pipette, on mesure exactement 10 cc. de l'alcool distillé, qu'on introduit dans un matras propre et sec (1); on introduit ensuite 10 cc. d'acide sulfurique monohydraté pur et incolore, qu'on fait couler le long de la paroi du matras, de manière qu'il se réunisse au fond; on mélange ensuite vivement l'alcool et l'acide et on chauffe le mélange à 120 degrés pendant une heure. Afin de maintenir plusieurs matras à cette température, nous nous servons d'un petit bain-marie rempli d'une solution de chlorure de calcium dont le point d'ébullition est de 120 degrés. Un ballon rempli d'eau en maintient le niveau constant. Le bain-marie est fermé par un couvercle percé de trous d'un diamètre un peu supérieur à celui des matras. On enfonce ceux-ci, et on les maintient verticalement, en leur engageant le col dans une petite gaine métallique qui vient s'emboîter ensuite sur l'ouverture du bain-marie. (Voir figure).



(1) Pour nettoyer les matras, on y fait chauffer de l'acide sulfurique, puis on les rince plusieurs fois à l'eau et on les fait égoutter.

Dans chaque série de dosages, il est nécessaire de mettre un type comparatif, qui permettra d'apprécier ensuite colorimétriquement l'intensité de la teinte obtenue. Nous nous servons, dans ce but, d'une solution d'alcool isobutylique dans l'alcool. Cette solution renferme 0 gr. 667 d'alcool isobutylique pur dans un litre d'alcool pur marquant exactement 66°7 à l'alcoomètre.

On remarquera que cette solution a une composition telle qu'elle correspond au produit de la distillation d'une solution de 0 gr. 500 d'alcool isobutylique pur dans un litre d'alcool à 50°, la distillation étant faite dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en recueillant les trois quarts du liquide distillé. De cette manière, la comparaison entre l'alcool à essayer et la liqueur type peut se faire aisément.

Quand l'alcool à essayer et la solution type ont été soumis pendant une heure à l'action de l'acide et à la température de 120 degrés, on retire les matras du bain de chlorure de calcium et on les laisse refroidir. Pour comparer leur coloration, on les observe alors au colorimètre de Duboscq.

Soit H la hauteur du liquide type et H' la hauteur correspondante du liquide à examiner; la teneur de ce dernier sera donnée par la formule $\frac{500 \times H}{H'}$.

Le nombre ainsi obtenu indique la quantité d'alcools supérieurs contenus dans un litre de l'alcool essayé, ramené au titre alcoolique de 50°, et exprimés en alcool isobutylique.

L'intensité de la teinte obtenue n'étant pas absolument proportionnelle à la teneur du liquide en alcools supérieurs, on se servira de la table de correspondance suivante, avec laquelle, étant donnée la teneur apparente obtenue par la formule ci-dessus, on pourra aisément déduire la teneur réelle en alcools supérieurs de l'alcool examiné.

Dans la pratique, il sera plus simple de dresser un graphique avec les chiffres de ce tableau.

Teneur apparente	Teneur réelle	Teneur apparente	Teneur réelle
1.125	1.000	0.379	0.400
1.009	0.900	0.255	0.300
0.886	0.800	0.150	0.200
0.760	0.700	0.060	0.100
0.640	0.600	0.019	0.050
0.500	0.500		

La teinte obtenue avec un alcool contenant moins de 0.050 d'alcool isobutylique par litre n'est plus appréciable, mais cette limite de 1/20,000e est suffisante.

La sensibilité de la réaction est beaucoup moindre avec l'alcool à 50° non distillé ; dans ce cas, la limite de sensibilité est de 1/10,000e environ. La sensibilité est donc, en somme, à peu près double de celle qu'on obtient en opérant sur l'alcool ramené à 50°. C'est ainsi que la solution d'alcool isobutylique à 0.667 par litre d'alcool à 66°7, donnant une intensité colorimétrique égale à **100**, la solution d'alcool isobutylique à 0.500 par litre d'alcool à 50° donne une intensité colorimétrique de **55** seulement, soit presque moitié moindre.

Il est nécessaire de faire plusieurs lectures au colorimètre, en faisant varier l'épaisseur sous laquelle on examine les liquides. Par exemple, on fera deux lectures en donnant au type une épaisseur de 10 mm. ; deux lectures en lui donnant une épaisseur de 20 mm., et on prendra la moyenne des quatre observations.

L'intensité de la teinte jaune obtenue dans ces essais — teinte à fluorescence verte — s'apprécie très bien, surtout quand elle n'est pas trop accentuée ; l'épaisseur de 10 mm. pour le type est très favorable.

Dans la pratique, il est rare que le chimiste rencontre des eaux-de-vie renfermant une quantité d'alcools supérieurs dépassant 1 gr. dans un litre d'alcool à 50°, c'est-à-dire plus de 200 gr. d'alcools supérieurs par hectolitre d'alcool à 100° ; néanmoins, le cas se présente quelquefois ; il est bon alors de diluer dans une proportion convenable le liquide distillé avec l'alcool à 66°7 pur.

Il n'y a pas lieu de craindre que la totalité des alcools supérieurs ne passe pas dans le produit distillé, même si la proportion de ces alcools est élevée ; en effet, en prenant une solution renfermant 4 gr. d'alcool isoamylique dans 1 litre d'alcool à 50°, et en la distillant comme il a été indiqué précédemment, on retrouve dans le produit distillé la totalité de l'alcool amylique. Comme cette dose de 800 gr. d'alcool amylique par hectolitre d'eau-de-vie, ramenée à 100°, peut être considérée comme un maximum que nous n'avons jamais observé dans les nombreuses analyses d'alcools et d'eaux-de-vie que nous avons effectuées, on peut admettre que le procédé tel que nous l'avons décrit s'applique à tous les cas qu'on rencontre dans la pratique. Si, parfois, on se trouvait en présence d'un alcool plus impur, rien ne serait d'ailleurs plus simple que de le diluer avec une quantité connue d'alcool pur à 50°, avant de le soumettre à la distillation.

Faisons enfin remarquer que, dans tous ces essais, il est nécessaire que toutes les solutions alcooliques soient exactement aux titres de 50° et de 66°7, car la coloration produite par l'acide sulfurique varie, non seulement avec la teneur en impuretés, mais aussi avec le degré alcoolique.

En résumé, en l'absence d'une méthode précise et pratique de

dosage des alcools supérieurs, nous croyons que le procédé ci-dessus donne des résultats suffisamment exacts pour pouvoir être utilisé dans l'analyse des alcools et des eaux-de-vie.

S'il ne donne pas des chiffres absolus, indiquant la quantité réelle d'alcools supérieurs, il donne des chiffres *comparables* et *constants* quand on opère toujours dans les mêmes conditions et avec les précautions que nous avons indiquées.

C'est, en somme, une donnée analytique conventionnelle, comme on est souvent obligé d'en adopter dans l'analyse si complexe et si délicate des matières alimentaires. Le dosage de l'extrait sec d'un vin et celui de l'acidité volatile d'un beurre, pour ne prendre que ces deux exemples, ne sont-ils pas de simples données analytiques conventionnelles? Le premier n'indique pas la quantité absolue de matières solides contenues dans un vin, et le second la proportion exacte d'acides volatils renfermés dans un beurre. Néanmoins, ces chiffres sont fort utiles à l'analyste et lui fournissent de précieux renseignements sur la composition des produits qu'il examine.

Ce qu'il faut surtout demander à un procédé tel que celui que nous avons décrit, c'est d'être pratique, de ne pas exiger un volume trop considérable de l'échantillon et de donner des résultats *constants* et *comparables*.

Telles sont les conditions réalisées dans ce dosage.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'antimoine à l'état de peroxyde. — M. H. BAUBIGNY (*Comptes rendus*, 8 mars 1897, p. 499). — Cette méthode, indiquée en 1858 par Bunsen (1), et très en vogue d'abord, est ensuite tombée en discrédit. Bunsen avait, en effet, en 1878 (2), indiqué que ce procédé était incertain ; la température de décomposition du peroxyde, Sb^2O^4, ou acide hypoantimonique, en oxygène et acide antimonieux, Sb^2O^3, volatil, n'est pas beaucoup plus élevée que celle de la formation du peroxyde ; d'où la difficulté d'éviter des pertes.

Pour se rendre compte des modifications que la chaleur fait subir aux oxydes d'antimoine, l'auteur a chauffé de l'acide antimonique hydraté successivement à 357 degrés (bain de mercure), à 440 degrés (bain de soufre), à 550-600 degrés (rouge naissant) et enfin à 800 degrés. Il a constaté qu'à 357 degrés, la perte de poids était très lente et que le produit limite obtenu semblait

(1) *Annalen Chem. und Pharm.*, CVI, p. 3.
(2) *Annalen Chem. und Pharm.*, CXCII, p. 316.

être l'anhydride antimonique. A 440 degrés, cet anhydride commence à se décomposer, mais très lentement. Au rouge naissant, cette décomposition n'est pas encore complète, même au bout de quatre heures et demie. Enfin, à 800 degrés, on obtient une substance de composition fixe, présentant la formule Sb^2O^4.

X. R.

Dosage de l'or dans les minerais aurifères. — M. SERRANT (*Comptes rendus*, 1er mars 1897, p. 480). — Le procédé de l'auteur consiste à introduire dans la masse du minerai broyé, en proportions calculées d'après sa richesse approximative, un mélange de chlorure de sodium, d'azotate de soude et de SO^4H^2. Une fois la réaction terminée, on ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorure d'or formé et on précipite l'or par le sulfate ferreux, l'acide oxalique ou l'hydrogène sulfuré.

Dosage de la morphine dans l'opium. — MM. GRANDVAL et LAJOUX (*Journ. de pharmacie et de chimie*, 15 février 1897, p. 153). — Le procédé suivant est à la fois précis, rapide et d'une grande simplicité d'exécution ; il s'applique au dosage de la morphine dans les préparations opiacées en général ; l'essai du laudanum nécessite cependant quelques précautions particulières.

Opium. — On triture dans un mortier en verre 1 gr. d'opium avec 40 gr. d'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit parfaitement divisé ; on filtre; on lave le mortier avec 40 gr. d'eau, que l'on filtre également, et on laisse bien égoutter. On broie le filtre et son contenu avec 40 gr. d'eau employés en plusieurs fois ; on verse sur un filtre sans plis et on lave à l'eau distillée. La liqueur et les eaux de lavage sont évaporées au bain-marie, jusqu'à réduction à 13 gr.; on ajoute 13 gr. d'alcool à 95°; on laisse reposer une demi-heure, et on filtre sur un petit filtre sans plis, mouillé avec l'alcool à 60°. Le dépôt est lavé avec environ 10 cc. d'alcool à 60°, qu'on instille goutte à goutte sur les bords du filtre, en évitant avec soin la dessiccation des bords. Le liquide filtré est additionné d'un très léger excès d'ammoniaque, et on agite pour faciliter la précipitation de la morphine. Après un dépôt de douze heures, dans un lieu frais, on recueille sur un filtre sans plis, taré après dessiccation à 100 degrés et humecté d'alcool à 60°. On lave avec 25 cc. d'alcool à 40°; on sèche le filtre à 100 degrés et on pèse. On obtient ainsi la somme des poids de morphine et de narcotine. Le filtre étant replacé sur l'entonnoir, on lave avec 5 gr. d'éther, dans le but de permettre à la morphine d'être mouillée par le chloroforme, puis avec 10 gr. de chloroforme, qui dis-

sout la narcotine. On pèse après dessiccation à 100 degrés, et on obtient la morphine à l'état hydraté, car elle ne perd son eau de cristallisation qu'à 120 degrés. Il est bon de remarquer que le chloroforme dissout la morphine anhydre, mais ne la dissout pas à l'état hydraté et cristallisé.

Pour l'*extrait d'opium*, on opère sur 5 gr. d'extrait et 5 gr. d'eau.

La *teinture d'extrait d'opium* doit être concentrée par évaporation au bain-marie, de manière à se trouver dans les mêmes conditions que précédemment.

Pour doser la morphine dans le *laudanum de Sydenham*, on prend 20 gr. de laudanum, que l'on additionne de 4 gr. 5 d'alcool à 95° et de 5 à 6 gouttes d'ammoniaque, et on agite fortement, jusqu'à ce que des stries dues à l'alcaloïde cristallin se forment sur les parois du verre. Après douze heures de repos, on filtre sur un petit filtre sans plis humecté d'alcool à 70° ; on laisse égoutter complètement et on lave le précipité très coloré avec de l'alcool à 40°, que l'on instille avec une pipette par petites portions; on laisse égoutter et on recommence un autre lavage. Le précipité encore faiblement coloré est constitué par de la morphine, de la narcotine et des matières résineuses. Pour purifier la morphine, on verse sur le filtre 1 cc. d'HCl à 10 pour 100; quand la masse est bien imprégnée, on en ajoute un second et on écrase le précipité avec un agitateur, pour faciliter la transformation de l'alcaloïde en chlorhydrate. On laisse égoutter et on lave le précipité et le filtre plusieurs fois à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'iodure double de potassium et de mercure.

La solution de chlorhydrate de morphine, placée dans une capsule de porcelaine, est neutralisée en partie par l'ammoniaque, tout en lui laissant une réaction nettement acide. On l'évapore au bain-marie au quart de son volume environ, ce qui fait déposer une grande partie de la résine entraînée. On filtre et le liquide filtré est reçu dans une capsule tarée ; on lave ensuite à l'eau bouillante comme précédemment. On évapore jusqu'à environ 10 gr.; on verse dans un verre ; on ajoute 10 cc. d'alcool à 95°, dont on se sert d'abord pour laver la capsule. On laisse refroidir et on ajoute un très léger excès d'ammoniaque; on agite et la morphine se précipite à peu près incolore. On la recueille, après douze heures de repos, sur un filtre mouillé avec l'alcool à 70°; on la lave avec l'alcool à 40°. Quand le filtre est bien égoutté, on y verse un peu d'eau et on s'assure que le liquide filtré, acidifié par AzO^3H, ne précipite plus par le nitrate d'argent; dans le cas contraire, on continue à laver à l'eau. On sèche le filtre à 100 degrés et on pèse; on a ainsi le

poids de la morphine à l'état incolore ou à peine grisâtre et exempte de narcotine. Ce procédé permet un dosage rigoureux de la morphine; ainsi, pour du laudanum dont 20 gr. renfermaient 0 gr. 2925 de morphine, l'analyse a donné successivement 0 gr. 300 et 0 gr. 294. X. R.

Application de la cryoscopie à l'analyse du lait. — MM. BORDAS et GÉNIN (*Comptes rendus* du 8 mars 1897, p. 508). — Les auteurs ont fait de nouveaux essais sur le point de congélation du lait de vache. Dans un travail antérieur (1), ils avaient contesté l'exactitude de la méthode proposée par M. Winter pour la recherche du mouillage du lait et consistant à prendre simplement le point de congélation de cet aliment.

M. Winter (2), répondant à cette première note de MM. Bordas et Génin, maintenait ses premières conclusions, à savoir que tout lait non suspect n'accusait au cryoscope que des variations de 1 ou 2 centièmes en plus ou en moins de — 0°55, et que ce procédé était le plus simple et le plus rapide pour l'analyse du lait.

Dans la note actuelle, MM. Bordas et Génin relatent les résultats de l'examen de laits de vache non mouillés. Le point de congélation a varié de — 0°512 à — 0°529, chiffres bien différents de ceux indiqués par M. Winter.

Aussi les auteurs maintiennent-ils leurs premières conclusions, à savoir que la cryoscopie est un procédé insuffisant pour l'examen du lait et qu'il n'est ni simple, ni sûr. X. R.

Analyse des sucs de réglisse. — M. G. PY (*Journal de pharmacie et de chimie*, 15 mars 1897, p. 280). — L'analyse des sucs de réglisse n'offre qu'un intérêt secondaire au point de vue pharmaceutique, mais le chimiste a souvent l'occasion de se prononcer sur la pureté de ce produit et sa valeur commerciale.

L'auteur compare les sucs commerciaux aux sucs ayant une bonne réputation pharmaceutique et à du suc pur. Il adopte le procédé analytique suivant :

L'*eau* est dosée sur 10 gr. de suc après dessiccation à 100 degrés pendant sept heures.

Les *cendres*, solubles et insolubles, sont déterminées sur les 10 gr. ayant servi au dosage de l'eau.

L'*extrait alcoolique* est obtenu en dissolvant 2 gr. de suc dans 30 cc. d'eau au bain-marie, laissant refroidir et ajoutant une quantité d'alcool telle que le mélange final marque 75 degrés. On

(1) *Annales de chimie analytique*, 1895, p. 370.
(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 70.

*

agite et on laisse reposer douze heures. On recueille le précipité formé ; on le lave avec l'alcool à 75° et ce dernier est distillé dans un vase taré; on sèche à 100 degrés et on pèse.

Le *glycyrrhizate d'ammoniaque* est obtenu en reprenant l'extrait alcoolique par l'eau tiède et en précipitant la solution par SO^4H^2 au dixième. Le précipité, lavé à l'eau, est dissous sur le filtre même dans l'ammoniaque; on lave à l'eau ammoniacale ; la solution ammoniacale est évaporée dans un vase taré : on sèche à 100 degrés et on pèse le résidu.

Les *matières organiques précipitables par l'alcool* sont obtenues en faisant la somme p. 100 d'extrait alcoolique, des cendres totales et de l'eau et en retranchant le tout de 100.

On peut compléter l'analyse en déterminant l'azote total sur 1 gr. de suc par le procédé de Kjeldahl. Le dosage des sucres par décoloration des sucs est long et difficile ; on peut le faire sur la liqueur sulfurique provenant de la précipitation de l'acide glycyrrhizique.

Recherche de la gélatine. — Cette recherche est nécessaire, car cette substance est ajoutée aux sucs, soit comme fraude, soit pour leur donner plus de souplesse et diminuer leur adhérence au papier. Le précipité obtenu dans la détermination de l'extrait alcoolique est séparé du filtre, délayé dans l'eau tiède et refroidi. En présence de la gélatine, la solution précipite nettement par le tannin, l'acide phosphomolybdique, l'acide picrique, le sublimé, l'iodure de mercure ioduré, etc. Les sucs purs ne donnent qu'un léger trouble. Cette même solution, ajoutée à un mélange de 3 gouttes de sulfate de cuivre à 10 p. 100 et de 10 cc. de lessive de potasse à 45° Baumé, donne un précipité blanc en présence de *gomme*. On décèle également cette dernière par le précipité de gummate de fer facile à obtenir en neutralisant avec précaution le perchlorure de fer par le carbonate de chaux. On s'assure de la neutralité suffisante à l'aide d'une solution étendue de gomme arabique.

L'examen microscopique permet de reconnaître l'addition fréquente d'amidon et de noir de fumée, surtout dans les pastilles.

Le tableau suivant donne l'analyse de quelques marques; ces sucs commerciaux, qu'ils soient additionnés ou non de gélatine, diffèrent surtout entre eux par la quantité de glycyrrhizate d'ammoniaque.

Étant donné l'usage fréquent de ce sel pour obtenir une boisson rafraîchissante, on est en droit de supposer que tout suc donnant moins de 10 p. 100 de glycyrrhizine a été obtenu à l'aide de bois de réglisse épuisé.

ANALYSE DES SUCS DE RÉGLISSE

	SUC PUR	SUCS pharmaceutiques		SUCS COMMERCIAUX					
Eau	11.52	12.46	8.82	7.94	9.98	10.18	5.16	11.14	10.80
Cendres solubles.	3.22	1.92	2.24	1.76	2.36	2.78	».40	3.48	2.18
— insolubles.	2.64	2.70	1.76	2.02	3.98	4.02	1.52	2.64	1.90
— totales.. .	5.68	4.62	4. »	3.78	6.34	6.80	1.92	6.12	4.08
Extrait alcoolique	72.70	47.46	44.10	54.15	53.15	48.50	37.60	50. »	47.10
Mat organ. insolubles (alcool à 75°)	10.10	35.46	43.08	34.15	30.53	34.52	55.32	32.74	38.02
Glycyrrhizate d'ammoniaque .	14.96	5.76	9.90	11.90	13.03	11. »	9.70	13.34	6.25
Sucre réducteur..	18.84	14.28	8. »	13.50	12. »	7.40	13.50	»	»
Azote total.. . .	2.08	2.81	5.20	1.93	1.96	1.90	»	»	»
Gélatine.	—	—	+	—	—	—	—	+	—
Examen microscopique.	Amidon de réglisse.	Fécule de pomme de terre et réglisse.	Fécule et réglisse.	Réglisse; petite quantité.	Riz.	Amidons déformés étrangers au réglisse.	Fécule; forte proportion.	Très rares amidons de réglisse, dépôt granuleux de nature albuminoïde.	Notable quantité d'amidons déformés étrangers au réglisse.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de l'arsenic et du sélénium dans l'acide chlorhydrique. — M. JORISSEN (*Journ. de Pharm. de Liège*, février 1897, p. 33). — L'auteur fait remarquer que l'acide chlorhydrique brut renferme souvent du sélénium et que la présence de ce composé peut donner lieu à des interprétations erronées lorsqu'il s'agit de la recherche de l'arsenic. En effet, l'hydrogène sulfuré précipite des solutions d'acide sélénieux du sulfure de sélénium de couleur jaune citron, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La réaction indiquée par Bettendorf, pour la recherche de l'arsenic dans HCl, et qui consiste à faire réagir le chlorure stanneux sur cet acide, pourrait aussi, jusqu'à un certain point, induire en erreur ; mais il faut remarquer que, dans cette réaction, l'arsenic ne se sépare qu'en présence d'un excès de chlorure stanneux, tandis que, pour isoler le sélénium, il suffit d'employer une solution diluée de ce réactif.

On sait que les solutions sélénieuses abandonnent du sélénium quand on les traite par les sels ferreux, surtout à chaud, et que les mêmes solutions acidulées précipitent également le sélénium en présence du zinc, du fer, de l'étain et du cuivre. Il est utile de rappeler que l'on a proposé aussi, pour la recherche de l'arsenic dans H Cl, de plonger dans ce liquide des lames de cuivre, sur lesquelles l'arsenic se dépose.

Enfin, les solutions d'acide sélénieux, aditionnées d'un fort excès d'ammoniaque, abandonnent le sélénium quand on les traite par le zinc métallique.

Pour se rendre compte comment il se fait que H Cl brut, préparé au moyen de $SO^4 H^2$ sélénifère, renferme une proportion notable de sélénium, il suffit de faire l'essai suivant : on introduit, dans le ballon d'un appareil destiné à la préparation de H Cl, du sel marin et un peu d'acide sélénieux, puis on fait arriver $SO^4 H^2$ sur le mélange. Dans ces conditions, on peut constater que la solution incolore et limpide, contenue dans le flacon laveur, donne un abondant précipité rouge quand on l'additionne de chlorure stanneux. X. R.

Dosage volumétrique de l'arsenic. — M. EMERICH SZARWSY (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 27). — L'arsenic est précipité à l'état de sulfure. Pour filtrer le précipité, on emploie un tube à combustion ouvert aux deux extrémités, d'une longueur de 80 cm. à 1 m. Celui-ci est placé verticalement et renferme un tampon d'asbeste, sur lequel on recueille le précipité, qui est ensuite lavé à l'eau, puis, pour faciliter la dessiccation, à l'alcool et à l'éther. Quand le tube et son contenu sont bien secs, on bouche l'autre extrémité du tube avec un tampon de coton de verre placé à 10 cm. de l'ouverture, et on fait passer un courant d'oxygène en chauffant au rouge faible le tube entre les deux tampons perméables, dans le voisinage immédiat du tampon d'amiante. Comme la combustion n'est pas complète du premier coup et que du sulfure d'arsenic non attaqué se sublime, on déplace peu à peu la flamme, afin d'oxyder complètement l'arsenic. L'acide arsénieux formé se sublime et se condense sur les parois du tube en petits cristaux blancs. Quand l'opération du grillage est achevée, on chasse l'acide sulfureux par un courant d'air, et le tube refroidi est de nouveau placé verticalement, l'extrémité bouchée au coton de verre tournée vers le haut. On dissout l'acide arsénieux en faisant couler le long des parois 30 à 40 cc. de soude à 10 p. 100, puis on lave avec 400 à 500 cc. d'eau. La solution est acidifiée légèrement par H Cl, sursaturée par le bicarbonate de soude et titrée par la liqueur d'iode.

La liqueur d'iode qu'on emploie doit être établie par titrage avec une solution d'acide arsénieux sublimé. Pour la combustion, il est bon d'opérer sur 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de sulfure d'arsenic.

C. F.

Dosage du silicium dans les silico-spiegel et dans les ferro-silicium. — MM. C. B. MURRAY et G. P. MAURY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 138). — Les auteurs emploient la méthode suivante, qui est aussi exacte que le procédé par fusion et qui est beaucoup plus rapide :

L'échantillon doit être dans un état de finesse extrêmement grand, si l'on veut avoir de bons résultats. On le pulvérise dans un mortier d'agate, puis on le tamise à travers de l'étamine.

Mode opératoire. — On met 0 gr. 5 dans une capsule de porcelaine ou de platine ; on ajoute 50 cc. d'eau, 10 cc. d'HCl (D = 1.20) et 12 cc. de SO^4H^2 dilué (1 partie de SO^4H^2 dans 3 parties d'eau). On chauffe jusqu'à abondant dégagement de vapeurs sulfuriques. On laisse ensuite refroidir. On ajoute alors environ 10 cc. d'HCl, et on chauffe pour désagréger le sulfate de fer ; on ajoute 75 cc. d'eau et on fait bouillir. On continue le chauffage, en remarquant, lorsqu'on arrête l'ébullition, s'il y a encore une légère effervescence. Dans ce cas, on évapore à nouveau jusqu'à production de fumées sulfuriques, et on continue comme ci-dessus ; puis on filtre ; on lave soigneusement avec HCl chaud et dilué de son volume d'eau. On calcine dans un creuset de platine et on pèse. On ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 et assez d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice. On évapore à sec ; on chauffe pour décomposer les sulfates ; on laisse refroidir et on pèse.

La différence entre les deux pesées donne la quantité de silice, que l'on transforme en silicium par le calcul.

La durée de l'opération entière est d'environ trente minutes.

P. T.

Méthode rapide de dosage du carbone dans le fer. — M. G. HEID (*Chem. Zeit.*, 1897, d'après *Chem. Repertor.*, p. 34). — L'auteur recommande le procédé suivant, comme rapide et pratique, pour le dosage du graphite et du carbone total dans le fer :

On pèse une certaine quantité de fer, que l'on dissout dans le chlorure de cuivre ammoniacal ; on filtre sur un filtre d'amiante et on lave le charbon recueilli, d'abord à l'eau chaude, ensuite à l'alcool, puis à l'éther. Le filtre d'amiante est placé dans un creuset de Rose, desséché à 120 degrés et le tout pesé. Ensuite, on chauffe le creuset sur un bec Bunsen dans un courant d'oxygène. Au bout de cinq minutes, la combustion est terminée.

Après refroidissement, on pèse de nouveau ; la différence entre les deux pesées donne la proportion de carbone total. Pour le dosage du graphite, la prise d'essai est dissoute dans HCl étendu, filtrée également sur un filtre d'amiante et lavée comme ci-dessus. La différence entre le carbone total et le graphite donne le carbone combiné. C. F.

Détermination rapide du tellure. — MM. F. GOOCH et W. MORGAN (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 200, d'après *American Journal of science*, 2, p. 271). — Dans l'action de l'iodure de potassium sur l'acide tellureux en présence de SO^4H^2, il se forme de l'iodure de tellure d'après la réaction

$$TeO^3H^2 + 4SO^4H^2 + 4KI = TeI^4 + 4SO^4HK + 3H^2O$$

L'iodure de tellure est insoluble dans SO^4H^2 et se précipite rapidement au fond du vase.

Les auteurs ont basé sur cette réaction une méthode de titrage de petites quantités de tellure au moyen de l'iodure de potassium titré. Il est très facile de saisir le moment où tout le tellure est précipité. Avec un peu de pratique, les résultats sont très exacts. F. S.

Dosage du bismuth. — MM. W. MUTHMANN et F. MAWROW (*Chemical News*, 29 janvier 1897, p. 50). — Les auteurs emploient l'acide hypophosphoreux pour précipiter complètement les composés bismuthiques à l'état de bismuth métallique, et ont basé sur cette réaction une méthode de dosage de ce corps qui est, dans beaucoup de cas, plus rapide que celles employées jusqu'à présent. Voici la manière d'opérer :

La solution du sel bismuthique, aussi peu acide que possible, est mélangée avec un excès d'acide hypophosphoreux et chauffée au bain-marie jusqu'à ce que le liquide surnageant devienne parfaitement clair et qu'une goutte du réactif n'y produise plus de trouble. Le bismuth métallique précipité est lavé à l'eau chaude, de préférence dans un creuset de Gooch, puis à l'alcool absolu, séché et pesé.

Les auteurs ont appliqué cette méthode à l'analyse d'un oxychlorure de bismuth, qui, redissous à la faveur de quelques gouttes d'HCl, a été additionné dans les conditions précédemment énoncées d'acide hypophosphoreux ; quatre essais ont donné les résultats suivants :

Oxychlorure de bismuth employé.	Bismuth obtenu.	Bismuth p. 100.
0.1158 gr.	0.0926 gr.	79.96
0.1559 —	0.1250 —	80.17
0.1201 —	0.0963 —	80.18
0.1068 —	0.0857 —	80.24

La proportion théorique du bismuth dans l'oxychlorure étant de 80.13, le bismuth trouvé a été de 80.15 comme chiffre moyen; la méthode est, par conséquent, assez rigoureuse.

On peut appliquer également cette méthode à la séparation du bismuth des métaux non précipitables par l'acide hypophosphoreux et, notamment, à sa séparation d'avec le zinc et le cadmium.

H. C.

Caractérisation des huiles et des graisses, par le brome. — MM. W. BROMWELL et J. L. MAYER (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1897, p. 145). — Cette méthode est une modification de celle de Hehner et Mitchell, basée sur l'élévation de la température produite par l'addition de 1 cc. de brome à 1 gr. d'une huile quelconque.

L'appareil consiste en un grand vase cylindrique en verre, au fond duquel on étend une couche d'environ 5 mm. de magnésie calcinée, sur laquelle repose un tube à essai de 15 cm de longueur, placé au préalable sur un petit morceau de tissu de coton.

Le vase est ensuite rempli avec des couches alternatives de ouate et de magnésie calcinée, comprimées assez fortement, de manière que le tube puisse être retiré facilement sans déranger aucunement le dispositif.

Le thermomètre employé est divisé en cinquièmes de degré.

Le brome est dilué dans la proportion de 1 cc. de brome, dans 4 cc. de chloroforme, et, comme son action sur quelques huiles est très violente, ces dernières sont diluées dans la proportion de 6 gr. d'huile dans 30 cc. de chloroforme.

Mode opératoire. — On mesure très exactement 5 cc. d'huile à essayer, que l'on fait écouler dans le tube à essai, en ayant soin d'éviter tout contact avec la paroi intérieure du tube, c'est-à-dire que l'huile doit se trouver complètement réunie au fond, sans aucune trace adhérente à la paroi verticale. On introduit alors le thermomètre dans le tube, afin de constater si l'huile et la solution de brome sont à la même température. Cette condition doit toujours être réalisée au préalable.

On ajoute alors 5 cc. de solution chloroformique de brome. Cette opération doit se faire très lentement et durer environ une demi-minute, car les auteurs ont remarqué que, dans les cas d'addition rapide, la température s'était trouvée réduite de 2 degrés. Le même inconvénient se produit lorsqu'on agite le mélange avec le thermomètre.

Les auteurs ont déterminé cette constante sur un grand nombre d'huiles et ont consigné leurs résultats, ainsi que ceux obtenus par Hehner et Mitchell, dans le tableau suivant :

Noms des Huiles	Élévation de Température	Élévation moyenne de Températ^re	Nombres de M. Wiley	Nombres de Hehner et Mitchell	Remarques
—	—	—	—	—	—
Amandes douces .	20°0 —21.0	20°25	»	17°6	Blanche
Baleine	29.5 —31.5	30.12	»	»	
Beurre	9.5 —10.0	9.5	»	6.6—7.0	Frais
Cade.	24.5 —26.5	25.5	»	»	
Ricin	20.0 —22.0	22.0	»	15.0	
Coco.	3.25— 3.50	3.31	»	»	
Foie de morue . .	37.5 —40.0	36.6	»	»	
id. . .	33.5 —36.5	35.25	»	»	
id. . .	33.5 —35.5	34.00	»	»	
Coton	24.5 —25.0	24.75	25.8	19.4	Purifiée
id.	24.0 —25.0	24.6	»	»	Brute
id.	24.0 —26.0	25.25	»	»	Purifiée
Croton	25.0 —27.0	26.3	»	»	
Pieds de cheval . .	16.0 —17.0	16.31	»	»	
Cheval.	28.0 —30.0	29.0			
id.	21.0 —24.0	23.0			
Lard.	18.0 —18.5	18.3	»	9°—11.8	
Lin	30.25—32.0	30.93	»	30.4—31.3	Brute
id.	33.0 —34.25	33.25	»	»	Brute (de 8 mois)
id.	29.5 —31.50	30.37	»	»	Brute (fraîche)
Menhadden. . . .	36.5 —38.5	37.3	»	»	
Moutarde.	22.5 —23.25	22.93	»	»	Vieille
Pieds de bœuf . .	13.0 —14.0	13.6	»	»	
id. . .	16.0 —17.0	17.35	»	»	Fait de raclures
Oléomargarine . .	12.0 —12.75	12.37	»	»	»
Olive	20.0 —21.0	20.25	19.5	15°	
id.	23.0 —24.0	23.20	»	»	50 0/0 huile de coton
Palme	13.25—15.0	13.8	»	»	
Résine.	21.5 —23.0	22.5	»	»	1re pression
id.	17.5 —19.5	18.5	»	»	2e —
id.	20.5 —20.5	20.5	»	»	3e —
Sésame	22.0 —24.0	23.0	»	»	De 3 ans
id.	22.5 —26.5	23.9	»	»	Fraîche
Putois d'Amérique.	20.25—22.25	21.0	»	»	
Spermaceti. . . .	21.5 —23.5	22.1	»	»	
Soleil	26.5 —28.0	27.0	28.4	»	Vieille
Cacao	8.0 — 9.5	8.75	»	»	
Noix.	24.0 —26.0	25.0	»	»	P. T.

Dosage du tannin par l'aldéhyde formique. — M. E. AWENG (*Apotheker Zeit.*, 1896, p. 831). — L'auteur a fait quelques recherches dans le but de savoir si l'on ne pourrait pas utiliser la propriété qu'a l'aldéhyde formique de donner, avec les tannins, des produits de condensation insolubles (tannoformes). Des solutions aqueuses de tannin ont été chauffées au bain-marie et additionnées d'aldéhyde formique à 40 p. 100 et d'HCl ; le précipité recueilli a été séché vers 50-60 degrés et pesé. Les résultats les plus favorables ont été donnés par les essais soumis pendant cinq

minutes à l'action de la chaleur après addition des réactifs. Le tannoforme est soluble dans la formaline ; aussi, faut-il éviter un excès de réactif; par contre, il est nécessaire d'opérer avec un grand excès d'HCl.

Les divers essais de l'auteur lui font supposer que le tannin est un mélange de quantités variables de deux ou plusieurs corps, dont un seulement donne du tannoforme. La combinaison du tannin avec l'aldéhyde formique ne peut donc servir de base à un procédé de dosage du tannin.

Dosage de la matière grasse dans les tourteaux, au moyen du tétrachlorure de carbone. — M. BILTERYST (*Bull. Assoc. belge des chim.*, février 1897, p. 406). — L'auteur préconise l'emploi du tétrachlorure de carbone pour l'extraction des matières grasses des tourteaux.

Le tétrachlorure de carbone, dont la densité est de 1.604, bout à 76 degrés ; sa tension de vapeur est moindre que celle des dissolvants habituels, et, enfin, sa vapeur n'est pas inflammable et ne forme pas de mélange explosif avec l'air.

L'épuisement peut se faire soit à chaud, dans un appareil à épuisement d'un modèle quelconque, soit à froid. Dans ce dernier cas, on pèse 20 gr. de tourteaux ; on les introduit dans une fiole de 150 cc., bouchée avec un bouchon de liège. On ajoute 100 cc. de tétrachlorure de carbone exactement mesurés ; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps. On filtre et on évapore au bain-marie 50 cc. du dissolvant, qui laissent comme résidu la matière grasse de 10 gr. de tourteaux.

X. R.

Essai du beurre et recherche de la margarine. — M. DRUMEL (*Bull. Assoc. belge des chim.*, février 1897, p. 411). — L'auteur a remarqué que, lorsqu'on chauffait des beurres purs, que ceux-ci soient colorés naturellement ou qu'ils aient été additionnés des colorants les plus usités en laiterie, tels que le jus de carotte et le rocou, ces beurres purs se décoloraient.

Au contraire, les margarines communes du commerce ne se décolorent pas par la chaleur. Les seules margarines qui se décolorent dans les conditions de l'essai sont celles dans la fabrication desquelles entre le neutral-lard.

Enfin, les mélanges de beurre pur et de margarine commune conservent des teintes d'autant plus foncées que la proportion de margarine qu'ils renferment est plus élevée.

L'auteur a basé sur ces observations un mode d'essai qui est des plus simples ; il se borne à introduire dans un tube à essai une petite quantité du beurre fondu et filtré, et à le porter à l'ébul-

lition pendant quelques secondes. Dans ces conditions, le liquide doit se décolorer entièrement.

Cet essai a l'avantage incontestable d'être très simple : mais on peut se demander s'il est bien efficace. X. R.

Dosage du sucre de lait dans le lait et du glucose dans l'urine. — M. VAN KETEL (*Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 59). — On ajoute, à 50 cc. de lait, 4 cc. d'acide phénique et 10 cc. d'acétate de plomb à 10 p. 100 ; on agite et on filtre. On lave le filtre; on amène le filtrat à 100 cc., puis on l'examine au polarimètre. On peut aussi, après élimination du plomb, doser le sucre de lait par la liqueur de Fehling. On remarque que l'oxyde de cuivre séparé ne présente pas sa belle couleur rouge ordinaire, en raison de la présence de l'acide phénique.

Cette méthode est également applicable aux urines albumineuses, à celles qui contiennent du sang ou qui sont fortement colorées, ou très riches en urée. On prend 50 cc. d'urine; on ajoute 4 cc. d'acide phénique et 15 cc. d'acétate de plomb ; on agite et on filtre. Lorsque la teneur en sucre est très faible, il faut le doser par la liqueur de Fehling, après élimination du plomb. C. F.

Extrait sec du lait. — M. le Dr H. HOFT (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 24). — Les fermentations qui occasionnent l'acidification du lait n'ont pas exclusivement pour effet la transformation du sucre de lait en acide lactique ; d'autres produits prennent en même temps naissance, et il en résulte une perte en extrait sec. L'auteur, afin de se rendre un compte exact des variations de l'extrait sec, a entrepris des essais dont voici les résultats :

L'évaporation a été faite comme à l'ordinaire, en présence de sable quartzeux, sur des laits frais et des laits altérés. Pour ces derniers, on a dosé l'acidité. Après trois jours, la perte en substance sèche était 0.446 à 1.258 p. 100 ; après quatre jours, 0.968 à 1.758 p. 100 ; après cinq jours, 1.487 à 2.077 p. 100. Avec une acidité égale à 60 degrés Thorner (1), la perte p. 100 s'est toujours montrée supérieure à 0.1.

Les laits ayant plus de cinq jours se couvraient partiellement de végétations. Il est vraisemblable que, sans ces végétations, la perte en matière sèche aurait encore augmenté. C. F.

Falsification de la farine de lin ou de moutarde par les tourteaux de colza. — M. JAWOROWSKI (*Pharmaceutische Zeits. f. Russland*, 1896, p. 22). — On fait bouillir

(1) Le degré Thorner est le nombre de 1/10 cc. de liqueur N/10 de soude employés pour 10 cc. de lait.

2 à 3 gr. de farine avec une solution contenant 10 gr. de chlorure de sodium, 20 gr. d'eau et 0 gr. 30 HCl étendu. On a soin de ne mettre la farine que dans la solution chauffée vers 70 degrés. Après refroidissement, on filtre et sature par le carbonate de soude; on ajoute ensuite deux à trois gouttes de ferricyanure de potassium à 1 p. 100.

La farine de lin ou de moutarde ne donne pas de coloration; il se produit, au contraire, une coloration brune, rouge ou violette, si elle contient 5 à 10 p. 100 de tourteaux de colza.

BIBLIOGRAPHIE

Les levures, par E. Kayser. 1 volume de 200 pages, de l'Encyclopédie Léauté (Masson et Gauthier-Villars, éditeurs). *Prix* : 2 *fr*. 50. — On sait que ce sujet a été l'objet de nombreuses et récentes études; les variétés de levures acooliques ont été déterminées, isolées, cultivées, et l'application des levures pures sélectionnées, entrée depuis longtemps déjà dans la pratique de la brasserie, est à la veille d'entrer couramment dans l'industrie de la vinification.

M. Léauté a été bien inspiré en demandant ce travail à l'auteur, dont la compétence est très grande en ces questions, et les chimistes liront ce volume avec le plus grand intérêt.

Après avoir donné quelques indications générales sur la fermentation, l'auteur étudie les propriétés et la composition de la levure. Dans le chapitre IV, il traite des levures pures, leur purification, la différenciation des diverses espèces, leur mode de développement, leur classification; il en décrit les principales espèces; des figures nombreuses montrent l'aspect de ces levures au microscope.

Dans la seconde partie du volume, M. Kayser étudie le rôle physiologique de la levure dans la fermentation. Puis, il traite deux points très intéressants : la fabrication de la levure pressée, sa conservation, son expédition, et la préparation des levures pures et les applications de celles-ci.

Il y là deux industries chimiques dont la seconde surtout est toute récente et nous réserve peut-être des résultats féconds. X. R.

Les Gaz de l'atmosphère, par H. Henriet. 1 volume in-8°, de 192 pages, de l'Encyclopédie Léauté. *Prix* : 2 *fr*. 50. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs. — Dans la première partie de ce volume, l'auteur a résumé les phénomènes et les lois physiques de l'atmosphère, et il a indiqué les formules nécessaires à la réduction des volumes gazeux.

Dans une deuxième partie, M. Henriet étudie spécialement l'atmosphère au point de vue chimique. Après avoir exposé, dans un rapide historique, les premiers efforts effectués en vue de déterminer la composition de l'atmosphère, il passe successivement en revue les éléments

fixes et les éléments variables de l'air : les premiers comprennent, outre l'oxygène et l'azote, le résumé de tous les travaux auxquels a donné lieu l'argon depuis sa découverte, ainsi que quelques détails sur l'hélium.

L'auteur s'est principalement attaché à mettre en relief les éléments variables de l'air : vapeur d'eau, acide carbonique, oxyde de carbone, ammoniaque et ozone. Ces gaz, que l'on ne rencontre qu'en faible proportion, font l'objet d'une étude assez détaillée, dans laquelle sont décrits les procédés de dosage les plus pratiques et les plus exacts.

Ayant eu entre les mains les nombreux documents que possède l'observatoire de Montsouris, M. Henriet a joint à son livre un certain nombre de tableaux fort intéressants, dans lesquels sont consignés les résultats obtenus en divers points du globe et qui sont de toute utilité aussi bien pour le savant que pour l'hygiéniste.

Un chapitre spécial est réservé aux gaz très rares, tels que le formène, l'acide sulfureux, l'acide azoteux, etc.

L'ouvrage se termine par l'étude des eaux météoriques, en ce qui concerne leur composition et les apports qu'elles fournissent à la terre, ce qui intéresse l'agriculteur d'une façon toute spéciale, et par un exposé succinct de l'action des gaz du sol sur ceux de l'atmosphère.

X. R.

Technique médicale des rayons X, par A. Buguet, professeur de physique biologique à l'École de médecine de Rouen. 1 vol. de 130 pages de la Société d'éditions scientifiques. — *Prix : 2 francs.* — Ce petit volume a été écrit dans une forme très pratique, pour les médecins qui voudraient mettre à profit les indications si intéressantes fournies par les rayons X.

Le praticien y trouvera les indications les plus précises sur l'achat, l'installation et la conduite du matériel destiné à engendrer les courants, à produire et employer les rayons X.

Un chapitre est consacré à l'exposé de la méthode *radioscopique,* qui permet de voir directement les corps étrangers, les affections osseuses et jusqu'aux évolutions même des viscères, que l'on surveille dans leurs mouvements normaux et pathologiques.

Le chapitre de la *radiographie* enseignera ce qu'il est nécessaire de savoir aux médecins qui sont étrangers à la pratique photographique.

X. R.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **Chimiste** de 25 ans, ancien élève de l'École polytechnique de Zurich, connaissant le français, l'allemand et l'anglais, cherche un emploi en France, dans un laboratoire ou de préférence dans l'industrie. — Bonnes références. — Écrire au bureau du Journal.

Le Gérant : C. CRINON.

9588. — Paris. Impr. Ed. Durux, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

Dosage du fluor. — Parmi les corps contenus dans les phosphates, l'un des plus intéressants à doser est incontestablement le *fluor*. Non seulement sa présence est à peu près constante, mais encore il se rencontre souvent combiné en proportion définie, et cette constatation conduit à de très intéressantes conséquences sur la genèse et la classification des phosphates naturels.

Jusqu'à ces derniers temps, l'importance du rôle que joue le fluor dans la constitution des phosphates avait été méconnue; le plus souvent, ce corps n'était signalé que comme trace insignifiante, et, dans les analyses où l'on chiffrait son dosage, ce chiffre était erroné, comme il est facile de s'en convaincre aujourd'hui.

Il faut cependant faire une exception en faveur de G. Rose, qui, à la suite d'un travail remarquable, a fixé la composition exacte de l'apatite. Mais il était resté sans imitateur dans l'étude des phosphates autres que l'apatite cristallisée, d'ailleurs bien peu connue à l'époque de ses recherches.

Cela tient à ce que les méthodes dont on disposait étaient peu exactes, difficilement praticables, et qu'à moins d'un soin et d'une sagacité extrêmes, elles ne conduisaient qu'à des résultats erronés.

Depuis Berzélius, on fondait la substance fluorée avec un excès de carbonate de soude et de silice; on reprenait par l'eau et on dosait le fluor dans la solution. Cette méthode s'applique régulièrement aux minéraux contenant fort peu de chaux; mais, en ce qui concerne les phosphates, elle ne donne pas de bons résultats, car une forte proportion du fluor reste avec la chaux dans le résidu insoluble. De plus, une partie de l'acide phosphorique entré en solution vient compliquer la seconde partie du dosage.

J'ai constaté, par de nombreux essais, qu'on ne trouvait ainsi qu'une proportion de fluor variant de 1/2 à 2/3 de la quantité totale; pour approcher de la vérité, il faut fondre à nouveau le résidu, et ainsi de suite plusieurs fois; encore n'arrive-t-on jamais à la totalité.

La méthode proposée par Frésénius (édition de 1885) est basée sur la pesée du fluorure de silicium dégagé par l'action simultanée de l'acide sulfurique concentré et de la silice sur le composé fluoré. Le ballon où se fait l'opération est chauffé vers 180 degrés et traversé d'un courant d'air sec et dépouillé d'acide carbonique. Les gaz traversent une série de tubes en U, les pre-

miers destinés à retenir l'acide sulfurique qui pourrait être entraîné ; les autres, garnis de ponce mouillée et de chaux sodée, sont pesés avant et après, et leur augmentation de poids donne le fluorure de silicium, d'où l'on déduit le fluor.

Cette méthode paraît d'abord simple et irréprochable ; en réalité, on se heurte, pour son exécution, à de très grandes difficultés.

Elle suppose, en effet, que le fluorure de silicium se dégage pur. Or, les phosphates contiennent toujours des carbonates et des matières organiques, souvent des chlorures. Si on les traitait tels quels (ce qui serait préférable, à mon avis), il se dégagerait de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique ; en outre, par suite de la décomposition ou de l'utilisation de l'acide sulfurique, il se dégagerait aussi un peu de vapeur d'eau.

Il faut donc calciner préalablement le phosphate, ce qui peut présenter, parfois, quelques inconvénients. Il faut le calciner au point qu'il ne reste plus trace d'acide carbonique ni de charbon, sans quoi le dosage du fluor se trouverait altéré.

Même en réalisant cette calcination parfaite, on est amené, pour éviter le dégagement de vapeur d'eau, à modérer beaucoup le chauffage, ce qui prolonge l'opération et risque de rendre incomplet le dégagement du fluorure.

Si, d'ailleurs, la calcination est possible dans le cas ordinaire des phosphates naturels, on peut craindre que, parfois, un peu de fluor ne soit chassé par cette opération ; cela dépend des espèces ; enfin, elle est à peu près impossible dans certains cas, par exemple si l'on veut doser le fluorure qui persiste dans un superphosphate.

Tel était l'état de la question, quand j'ai commencé à me préoccuper du dosage du fluor dans les phosphates, et c'est parce que je n'ai pas trouvé, dans les méthodes précédentes, toutes les facilités que je désirais, que j'ai dû rechercher d'autres moyens.

La méthode que j'ai publiée en 1888, dans le *Bulletin de la Société chimique*, et que je n'ai pas cessé de pratiquer depuis cette époque, me donne toute satisfaction comme facilité et exactitude. Elle repose aussi sur le dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium, mais ce fluorure, entraîné par un courant d'air, est reçu dans une solution de soude caustique, où il est ultérieurement dosé. Peu importe qu'il soit accompagné d'autres gaz et de vapeur d'eau : ces impuretés sont absolument sans inconvénient. On peut donc traiter les phosphates sans préparation préalable et chauffer le mélange jusqu'au point d'ébullition de l'acide sulfurique, ce qui active beaucoup l'opération et assure le dégagement intégral.

Si l'on suit les prescriptions que je donnerai dans un prochain article, où j'exposerai le détail de la méthode, on peut être assuré d'une exactitude rigoureuse.

Acide tartrique falsifié avec l'alun;

Par M. J. ÉTIÉVANT,
Ex pharmacien adjoint de l'Hôtel-Dieu de Lyon.

Ayant eu l'occasion d'analyser un petit lot d'acide tartrique granulé commercial, j'avais été frappé de la coloration jaune, faible il est vrai, mais très apparente cependant, surtout sur une surface très blanche, de la solution de quelques cristaux de cet acide tartrique dans l'eau distillée.

Je recherchai, tout d'abord, quelle pouvait être la cause de cette coloration anormale, sans songer à une falsification.

L'addition de quelques gouttes de sulfocyanure d'ammonium à cette solution donnait la coloration rouge que produit, en pareil cas, une trace de fer. Le ferrocyanure donnait également la coloration caractéristique.

Jeté successivement sur des tamis à mailles de plus en plus fines, cet acide, quoique d'aspect assez bien granulé, laissait, en dernier lieu, 10 pour 100 environ d'une poudre à saveur moitié acide, moitié astringente, analogue à celle de l'alun.

En suivant méthodiquement le tableau dressé pour la séparation des sels, puis en faisant les réactions des sels d'aluminium, il ne me fut pas difficile de voir se confirmer nettement la présence de l'alumine dans la poudre finale résultant des diverses tamisations.

L'alun du commerce est toujours ferrugineux, ce qui expliquait les réactions colorées précédentes.

Cet acide tartrique était donc additionné d'alun.

Devant le flot envahissant des falsifications pharmaceutiques, il m'a paru utile de signaler cette fraude.

L'essai au sulfocyanure, soit pour l'acide tartrique granulé, soit pour l'acide tartrique en poudre, suffit largement pour faire rejeter ce produit, car un acide tartrique pur ne donne pas cette réaction.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air. — M. A. MERMET (*Comptes rendus* du 22 mars 1897, p. 621). — L'auteur a constaté qu'une solution étendue de permanganate de potasse, acidulée par $Az\,O^3\,H$, se décolore sous l'influence de l'oxyde de carbone et que, par addition d'azotate d'argent, la décoloration

est accélérée. Avec de l'air renfermant 1/500 à 1/5,000 d'oxyde de carbone, la décoloration de la liqueur rose survient en un temps qui varie de une à vingt-quatre heures.

Le réactif se prépare de la manière suivante : *liqueur d'argent* (*A*) : solution de 2 à 3 gr. d'azotate d'argent cristallisé par litre; *liqueur de permanganate* (*B*) : faire bouillir un litre d'eau distillée avec quelques gouttes d'AzO^3H exempt d'H Cl. Ajouter goutte à goutte une solution de permanganate, jusqu'à coloration rose persistante. On détruit ainsi les matières organiques que peut contenir l'eau. On ajoute, après refroidissement, 1 gr. de permanganate et 50 cc. d'AzO^3H pur.

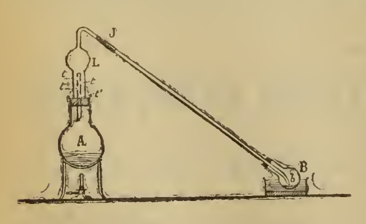
Réactif de l'oxyde de carbone. — Mélanger, *au moment de l'expérience*, 20 cc. liqueur *A*, 1 cc. liqueur *B* et 1 cc. AzO^3H pur.

Mode opératoire. — Deux flacons à l'émeri sont remplis d'eau. On vide le premier dans la pièce où l'on veut prélever de l'air suspect, et le second à l'air libre pour avoir un *témoin* formé d'air normal. On place les deux flacons sur une feuille de papier blanc, à l'abri d'une lumière trop vive, et on verse dans chacun d'eux 25 cc. de réactif. Le flacon contenant l'oxyde de carbone se décolore dans les limites de temps indiquées plus haut, tandis que le témoin reste plus ou moins rosé.

La décoloration du réactif n'est pas, il est vrai, exclusivement produite par l'oxyde de carbone, mais elle prouve toujours que l'air est vicié, et que la ventilation est défectueuse. X. R.

Dosage de l'azote dans les terres et les engrais. — M. LARBALÉTRIER (*Revue gén. des sciences*, 15 mars 1897, p. 175). — L'auteur signale la modification suivante apportée au dosage de l'azote par M. Delattre, chimiste adjoint de la station agronomique d'Arras. Cette modification porte sur la façon de dégager l'ammoniaque du liquide provenant de l'attaque de la matière par la méthode de Kjeldahl.

L'appareil se compose d'un ballon A, d'une contenance de 750 à 800 cc., dans lequel on verse la solution sulfurique provenant de l'attaque par 25 cc. de SO^4H^2 et 0 gr. 7 de mercure. On étend à environ 200 cc. avec de l'eau, puis on ajoute 40 cc. de lessive de soude caustique (obtenue en dissolvant 1 kil. de soude caustique dans 1 litre d'eau). La liqueur ainsi obtenue doit encore



être acide. On la refroidit en plaçant le ballon dans un courant d'eau. On y introduit ensuite rapidement 1 gr. de limaille de

zinc, puis 40 cc. de la même solution de soude, à laquelle on a ajouté 6 à 8 cc. de solution de sulfure de sodium. On ferme immédiatement le ballon avec un bouchon traversé par un petit tube d'étain, d'un diamètre intérieur de 8 à 10 mm., fermé à sa partie supérieure et percé latéralement de 5 à 6 trous *t*; l'un de ces trous, *t'*, placé à la partie inférieure contre le bouchon taillé en biseau, sert au retour du peu de liquide qui pourrait se condenser. Les vapeurs se rendent, par le tube à boule T, dans un tube incliné J *b*, de 85 à 90 cm. de long, dont l'extrémité, légèrement courbe, vient plonger dans le ballon B, dans lequel on a mis 10 cc. de SO^4H^2 titré, étendu d'eau et rougi avec du tournesol. Ce ballon est plongé dans un vase plein d'eau froide. La distillation dure de vingt à trente minutes, tandis qu'avec l'appareil à serpentin elle dure souvent plus d'une heure.

L'auteur a obtenu des résultats très exacts en se servant de cet appareil simple et peu coûteux. X. R.

Dosage des matières fermentescibles dans les céréales. — M. le D[r] EFFRONT (*Moniteur scientifique Quesneville*, avril 1897, p. 270). — Le dosage de l'amidon et du sucre dans les céréales offre de grandes difficultés, et le rendement du grain en alcool correspond rarement à la quantité de matières fermentescibles trouvées par l'analyse. La principale cause d'erreur tient à ce que l'on confond, dans les méthodes d'analyse, les matières fermentescibles avec les matières réductrices : il se forme, en effet, pendant la cuisson sous pression et pendant l'inversion par les acides, des matières réductrices autres que les sucres.

L'auteur a adopté, pour le dosage des matières fermentescibles, un procédé basé sur l'action de HCl concentré, à la température ordinaire, et il a comparé les résultats obtenus par ce procédé à ceux que donne la méthode par fermentation. Nous donnons successivement des indications sur ces deux méthodes.

Méthode par fermentation. — Cette méthode est très longue, sa durée étant d'une quinzaine de jours, mais elle donne des résultats qui concordent avec ceux obtenus dans la pratique de la distillerie. La fermentation doit, pour donner des résultats précis, être faite avec un type de levure déterminé et en se plaçant dans des conditions telles que les ferments étrangers ne puissent pas se développer. L'auteur se sert, dans ce but, des levures acclimatées aux fluorures.

On opère de la manière suivante : 100 gr. de céréales finement broyées sont soumis à la cuisson, pendant deux heures, sous une pression de 2 atmosphères, avec 20 cc. d'eau. Le moût cuit est saccharifié à 60 degrés pendant une heure avec 15 gr. de malt

sec dont on a, au préalable, déterminé la richesse en matières fermentescibles ; on refroidit le moût saccharifié à 30 degrés ; on y ajoute 0 gr. 02 d'acide fluorhydrique, de la levure acclimatée et on maintient pendant cinq jours à 30 degrés ; on distille le moût fermenté pour doser l'alcool. Les vinasses, concentrées par évaporation, sont soumises à une nouvelle fermentation pendant cinq jours, au bout desquels on dose l'alcool produit.

Dosage de l'amidon dans les céréales par l'acide chlorhydrique. — Cette méthode est basée sur les faits suivants : H Cl à une certaine concentration dissout à froid l'amidon des céréales, sans attaquer la cellulose, et, si l'on opère avec assez de rapidité, on peut éviter la formation de glucose. Pour l'analyse, on dissout un certain poids de farine dans l'acide ; on amène à un volume déterminé et on polarise.

Mode opératoire. — On pèse 3 gr. de farine, qu'on place sur un petit filtre posé sur un entonnoir muni d'un caoutchouc à pince de Mohr ; on verse, sur la farine, de l'éther, qu'on laisse en contact pendant cinq minutes pour enlever les matières grasses ; on enlève l'éther ; on sèche la farine à 100 degrés pendant une demi-heure ; on la détache soigneusement du filtre et on l'introduit dans un petit mortier de verre ; on la délaie avec 20 cc. d'H Cl concentré (40 gr. 92 de H Cl pour 100 cc.), que l'on ajoute par petites portions, en malaxant bien pour éviter la formation de grumeaux. En faisant cette manipulation en six minutes, l'amidon est solubilisé, et il ne se forme que peu de glucose. On verse le mélange dans un ballon jaugé de 100 cc., dans lequel on a mis, au préalable, un peu d'eau pour arrêter l'action de HCl concentré ; on lave le mortier et le pilon ; on complète le volume à 100 cc., sans agiter, pour éviter la formation de mousse qui gênerait la lecture du volume exact ; on mélange ; on filtre ; on mesure exactement 75 cc. du liquide filtré, auxquels on ajoute de la soude concentrée, de manière à ne laisser qu'une acidité égale à 0 cc. 2 d'HCl normal ; on concentre au bain-marie, pour ramener exactement à 75 cc ; on filtre ; on polarise au tube de 40 cm. : soit R la rotation (polarimètre Laurent ou Soleil). D'autre part, dans le liquide, on dose le glucose par la liqueur de Fehling. Soit g la quantité de glucose trouvée par cette méthode dans les 100 cc. de liquide ou dans les 3 gr. de farine.

Sachant que 1 gr. de glucose dans 100 cc. donne une rotation de 4 degrés 80 au tube de 20 cm. et que 1 gr. de dextrine donne, dans ces conditions, une rotation de 17 degrés 76.

La rotation trouvée, rapportée au tube de 20 cm., c'est-à-dire $\frac{R}{2}$ est la somme du pouvoir rotatoire du glucose, c'est-à-dire de $g \times 4.8$, et de la dextrine.

Pour exprimer le tout en dextrine, il faut ajouter à la rotation $\frac{R}{2}$ une rotation R' égale à l'excès de rotation de la quantité de glucose g, convertie en dextrine.

Or, l'excès de rotation de la dextrine sur le glucose est de $\frac{17.76}{4.8} = 3.7$.

Par conséquent,

$$R' = g \times 4.8 \times 3.7 - g \times 4.8$$
$$= g \times 4.8\ (3.7 - 1) = g \times 4.8 \times 2.7 = g \times 12.96$$

$\frac{R}{2} + R'$ exprimant la rotation de toutes les matières fermentescibles calculées de dextrine.

Par conséquent,

$\frac{\frac{R}{2} + R'}{17.76}$ ou $\frac{\frac{R}{2} + 12.96\,g}{17.76}$ exprime le nombre de gr. de dextrine contenus dans 3 gr. de farine.

Conclusions. — L'auteur a comparé entre elles les deux méthodes par fermentation et par H Cl. Il a constaté que le rapport entre la quantité d'alcool trouvée par la première méthode et la quantité d'amidon déterminée par la seconde, était, pour ainsi dire, invariable. Les expériences ont porté sur le maïs, le malt et le riz. A 100 gr. d'amidon, dosés par la méthode à H Cl, correspondent 65 cc. d'alcool absolu déterminé par la méthode par fermentation.

Les chimistes qui s'occupent de distillerie pourront donc, par la méthode chlorhydrique, évaluer facilement le rendement des céréales en alcool. X. R.

Dosage de la théobromine dans le cacao et le chocolat. — M. L. MAUPY (*Journ. de pharmacie et de chimie* du 1er avril 1897, p. 329). — Ce procédé est basé sur la solubilité de la théobromine dans un mélange de phénol et de chloroforme, et sur son insolubilité dans l'éther.

Cacao. — 5 gr. de cacao, finement broyés, sont introduits dans un flacon avec 60 gr. d'éther de pétrole. On bouche et on laisse en contact pendant un jour, en agitant de temps à autre. On recueille la poudre sur un filtre sans plis ; on lave avec un peu d'éther de pétrole et on fait sécher. Le cacao dégraissé est trituré avec 2 gr. d'eau (1) et introduit dans un petit matras avec 20 cc. d'un mélange formé de 15 gr. de phénol pur et de 85 gr. de

(1) De même que pour le dosage de la caféine dans le thé, la présence de l'eau est nécessaire à l'extraction.

chloroforme. On fait bouillir au bain-marie et au réfrigérant à reflux pendant une heure.

Après refroidissement, on filtre. Le résidu, bien essoré, est soumis à deux décoctions successives d'une demi-heure avec 15 gr. de chloroforme pur chaque fois. Les liqueurs chloroformiques réunies sont distillées; la distillation achevée, il est nécessaire de maintenir la fiole d'Erlenmeyer plongée jusqu'au col dans l'eau bouillante pendant au moins une demi-heure, le phénol retenant énergiquement les dernières traces de chloroforme. Après refroidissement, on ajoute 40 gr. d'éther à 65° Baumé ; on agite, puis on abandonne au repos pendant six heures. La théobromine se précipite, tandis que la caféine, la matière colorante et les dernières traces de matières grasses restent en solution. On recueille le précipité sur un double filtre équilibré; on lave avec quelques cc. d'éther ; on sèche et on pèse.

Chocolat. — 10 gr. de chocolat râpé sont traités par 60 gr. d'éther de pétrole. La poudre dégraissée est délayée avec 4 gr. d'alcool à 70°, et on continue le dosage comme précédemment.

En appliquant cette méthode à des cacaos torréfiés, l'auteur a trouvé les nombres suivants :

	Théobromine p. 100.
	—
Cacao Trinidad torréfié	1.44
— Caracas —	1.38
— Para —	1.28
— Grenada —	1.60
— Martinique —	1.52

X. R.

Dosage des matières réductrices dans les vins. — M. LOUBIOU (*Bull. Soc. de pharmacie de Bordeaux*, février 1897, p. 39). — Ce dosage, qui présente une grande importance, puisqu'il est utilisé pour la détermination du vinage, ne fournit pas toujours des chiffres constants. Cela tient : 1° au manque de netteté de la fin de la réduction par le Fehling; 2° au mode de décoloration lui-même.

Pour ce qui est de la première cause de divergences dans les résultats, l'auteur estime qu'elle n'existe pas quand on applique la modification introduite par Bonnans au procédé de Causse (1).

Quant à la décoloration du vin, l'auteur pense que l'emploi du noir animal doit être écarté, car, dit-il, les noirs du commerce présentent des différences considérables dans leur composition

(1) Bonnans, Thèse sur le pouvoir réducteur des sucres physiologiques.

et leurs propriétés décolorantes et oxydantes. ces dernières pouvant entraîner la destruction d'une partie plus ou moins grande des principes sucrés du vin.

M. Loubiou a cherché à utiliser les propriétés oxydantes du bioxyde de plomb sur les œnotannins, propriétés appliquées déjà par Blarez à la recherche du sulfo de fuchsine.

Le bioxyde de plomb présente l'avantage : 1° de pouvoir être obtenu avec une composition identique à lui-même; 2° de décolorer à froid et rapidement les vins même très chargés en couleur.

Le pouvoir oxydant du bioxyde de plomb étant exalté en milieu acide, l'auteur a étudié l'influence de l'acidité sur la réaction. Il a constaté qu'en présence d'acides énergiques, tels que SO^4H^2 et même d'acide tartrique, l'oxyde puce oxydait rapidement une partie notable du sucre, mais qu'il n'en était pas ainsi en présence d'acide acétique.

Il a adopté le mode opératoire suivant : 100 cc. du vin à analyser sont additionnés de lessive de soude des savonniers, qu'on ajoute goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte bleu-verdâtre pour les vins rouges et bleuisse le papier de tournesol pour les vins blancs. Soit *a* le nombre de cc. de lessive de soude employés dans ce but et qui varie, en général, de 0 cc 5 à 2 cc. On ajoute alors 1 cc. d'acide acétique cristallisable; on agite, puis on ajoute 10 gr. d'oxyde puce de plomb. On agite vivement pendant une demi-minute; on laisse reposer cinq minutes et on filtre. On prend 50 cc. du liquide filtré; on y ajoute 1 cc. 5 de lessive des savonniers; on agite; il se forme un précipité qui se redissout presque entièrement et on filtre de nouveau.

On opère le dosage sur la liqueur filtrée, avec la liqueur de Bonnans (1), en opérant à l'ébullition.

Le liquide bleu devient successivement vert foncé, vert jaune, jaune, plus il brunit brusquement. C'est cette teinte qui caractérise nettement la fin de la réaction.

(1) Préparation de la liqueur de Bonnans :

1° *Solution cuivrique A.* — Dissoudre 35 gr. de sulfate de cuivre cristallisé pur dans un demi-litre d'eau tiède. Ajouter, après dissolution et refroidissement, 1 cc. de SO^4H^2. Compléter le volume à un litre.

2° *Solution tartrique alcaline B.* — Dissoudre 150 gr. de sel de Seignette dans un demi-litre d'eau tiède. Ajouter, après dissolution et refroidissement, 300 cc. de lessive de soude à 36°. Compléter à un litre.

3° *Solution de ferrocyanure C.* — Solution à 5 p. 100 de ferrocyanure de potassium.

Pour préparer la liqueur, mélanger :

10	cc. solution	*A*
10	—	*B*
5	—	*C*

et titrer la liqueur avec une solution de sucre interverti faite avec 4 gr. 75 de saccharose par litre.

Soit n le nombre de cc. nécessaires pour faire virer 25 cc. de liqueur de Bonnans et soit T le titre de cette liqueur (1).

Pour calculer la quantité de sucre, il faut tenir compte des trois dilutions successives produites par l'addition à 100 cc. de vin de a cc. de soude, de 1 cc. d'acide acétique, puis de 3 cc. de soude. Le chiffre obtenu devra donc être multiplié par le rapport

$$\frac{101 + a}{100} \times \frac{103}{100} = K$$

La valeur de K variant avec a, c'est-à-dire avec la quantité de soude nécessaire pour saturer le vin, on peut calculer les valeurs de K par rapport à a. Ces valeurs figurent dans le tableau suivant :

a		K	a		K
0 cc.	»	1.04030	1 cc.	1	1.05163
0	1	1.04133	1	2	1.05266
0	2	1.04236	1	3	1.05369
0	3	1.04339	1	4	1.05472
0	4	1.04442	1	5	1.05575
0	5	1.04545	1	6	1.05678
0	6	1.04648	1	7	1.05781
0	7	1.04751	1	8	1 05884
0	8	1.04854	1	9	1.05987
0	9	1.04957	2	0	1.06090
1	0	1.05060			

X. R.

Recherche directe de l'acide picrique dans la bière et dans l'urine. — M. A. RUPEAU (*Bull. Soc. de pharmacie de Bordeaux*, février 1897, p. 48). — La caractérisation de l'acide picrique est facile, car, aux nombreuses réactions d'ordre chimique, il convient d'ajouter des propriétés physiques et organoleptiques d'une sensibilité telle qu'elles décèlent la présence de traces impondérables. Les propriétés chimiques sont cependant les plus précieuses, parce qu'elles sont spéciales et caractéristiques, et que l'extrême sensibilité de nos sens ne peut, dans bien des cas, être mise à profit, soit qu'il s'agisse d'un liquide jaune et amer comme la bière, soit qu'il s'agisse de l'urine.

La recherche de cette substance dans la bière constitue une opération laborieuse et parfois délicate; une méthode permettant de reconnaître la fraude directement sur le liquide suspect présenterait donc de réels avantages.

Parmi les principales réactions utilisées pour déceler l'acide picrique, il convient de citer :

(1) Si le sulfate de cuivre était pur, $T = 0.041$.

1° La formation du picrate de cuivre insoluble en milieu ammoniacal ; cette réaction, bien que très sensible, ne peut être employée pour la bière, car le précipité de picrate se forme lentement et l'alcali en excès donne naissance à un volumineux précipité amorphe qui englobe et dissimule le premier.

2° La formation d'acide isopurpurique, obtenu en chauffant au voisinage de l'ébullition 10 cc. de bière avec 1 cc. de solution de cyanure de potassium et 1 goutte de soude. La liqueur prend une teinte de plus en plus rouge, suivant la proportion d'acide picrique. Lorsque cette réaction est bien conduite et qu'on opère par comparaison, soit avec de la bière pure, soit avec la même bière, mais non chauffée, elle permet de soupçonner, sinon d'affirmer, la présence d'acide picrique à la dose de 0 gr. 01 par litre.

3° L'acide picrique, mis en présence de glucose ou de sucre interverti et d'un alcali, donne à chaud une coloration rouge due à l'acide picramique. Cette réaction est à peu près aussi sensible que la précédente, mais, tandis que l'acide isopurpurique se produit avec des traces de soude, dans ce cas il faut employer une forte proportion de base. Il est nécessaire d'opérer par comparaison comme précédemment, mais la plus petite inégalité dans les proportions de soude employées peut égaliser les teintes ou produire une différence inverse. On peut arriver à une grande sensibilité en recherchant l'acide picrique à l'aide d'un réactif contenant : sulfate ferreux, 5 gr. ; acide tartrique, 5 gr. ; eau, 200 gr. ; on mélange avec partie égale d'eau saturée de chlorure de sodium ; on opère de la manière suivante : dans un tube à essai, on met 1 ou 2 cc. de réactif, et on verse à la surface, avec une pipette, 0 cc. 5 de bière ; on ajoute 2 gouttes d'ammoniaque, et on agite légèrement, de façon à mettre les trois liqueurs en contact sur une épaisseur de 0m01 environ. Avec la bière pure, cette couche a la couleur un peu verdâtre des sels ferreux ; si la teinte est briquetée, rougeâtre, elle est due à l'acide picrique. On peut déceler ainsi 0 gr. 01 d'acide picrique par litre.

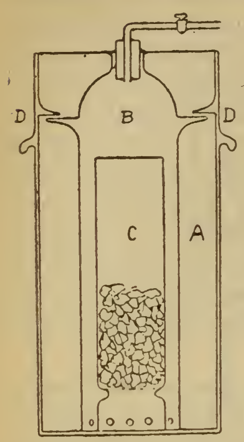
La recherche de l'acide picrique dans l'urine peut s'effectuer par ce réactif, soit directement, soit après concentration.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveaux générateurs de gaz pour laboratoires. — M. Th. H. NORTON (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1057). — La figure 1 représente un générateur, pour gaz hydrogène, hydrogène sulfuré, etc., qui diffère par quelques détails

des types ordinairement employés. Il est construit en poterie vernissée. Le récipient extérieur A, est muni de poignées et a ordinairement 0 m. 60 de hauteur. Il présente à l'intérieur, et opposés l'un à l'autre, deux épaulements D D d'environ 0 m. 04 de largeur et légèrement concavés à leur partie inférieure. Le réservoir à gaz B. a une ouverture au sommet pour l'introduction d'un bouchon perforé et du tube de dégagement. Il est muni d'épaulements extérieurs de 0 m. 03 de largeur, correspondant à D D, et à une hauteur telle qu'ils glissent tout juste au-dessus de ces derniers. Au fond, se trouvent des trous circulaires de 1 cent. de diamètre, permettant le passage facile de l'acide. Le récipient C, destiné à contenir le zinc ou tout autre corps, est muni d'un disque perforé de petites ouvertures, appuyé sur l'étranglement du cylindre.



Au-dessous de l'étranglement, se trouvent des ouvertures circulaires, correspondant à celles du cylindre B.

Une forte tige de cuivre, passant à travers les deux séries de trous, maintient tout le système dans une position fixe. La marche du générateur est excessivement simple : C reçoit une charge de zinc, de marbre ou de sulfure de fer. On place ensuite B par-dessus. On place la tige de cuivre. On introduit ensuite B et C dans A, en tournant les épaulements de B jusqu'à ce qu'ils soient au-dessous de D D. A est alors rempli d'acide.

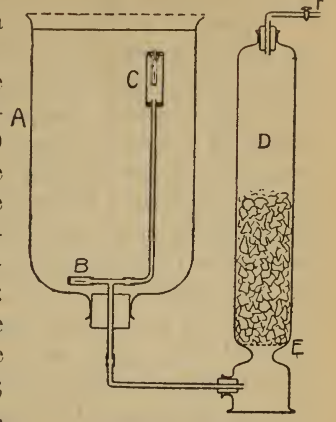
Lorsque l'acide, dans la partie inférieure, devient trop faible, et que le dégagement de gaz se ralentit, on ferme le robinet, et on élève et abaisse à plusieurs reprises le vase B, afin d'obtenir un mélange acide homogène.

La figure 2 représente un appareil du même genre, moins compact, qui a l'avantage de maintenir le liquide acide absolument homogène, jusqu'à son entier épuisement, sans manipulation quelconque.

A est une cloche spacieuse, tubulée, disposée comme le montre la figure, et reposant sur un trépied, ou sur l'anneau d'un support ordinaire. Le bouchon est traversé par un tube en T. Une extrémité de ce tube est reliée avec une simple valve de Bunsen B, c'est-à-dire un morceau de tube de caoutchouc, fermé à une de ses extrémités et percé d'une petite fente de 0 m. 02 de long. L'autre extrémité du tube en T est reliée avec C à la partie supérieure de A.

Le dispositif C est semblable à celui que l'on place fréquem-

ment entre une trompe et un vase à filtrer. Comme construction, il est l'inverse de B, et permet au liquide de venir de l'extérieur à travers la valve de caoutchouc. A sert de réservoir à acide.



La troisième extrémité du tube en T est reliée avec la partie inférieure d'une colonne à dessécher D qui sert de récipient pour le sulfure de fer, etc., et est munie d'un disque perforé E et d'un tube de dégagement F. La marche de ce générateur est excessivement simple : A est chargé d'acide et D de sulfure de fer. Quand F est ouvert, l'acide pénètre à travers C jusqu'en D; au contraire, lorsque F est fermé, la pression du gaz chasse l'acide à travers B dans A. L'acide qui alimente D provient donc toujours du sommet de A, tandis que la partie inférieure de celui-ci est plus faible en acide et plus riche en matières salines. Lorsque le courant de gaz est continu, et que le dégagement se ralentit, il est nécessaire de fermer le robinet F pendant quelques instants, jusqu'à ce que le liquide de D soit revenu totalement en A.

Afin que la valve C fonctionne pour une très faible pression, la fente, dans le caoutchouc, aura au moins 0 m. 02 de long.

P. T.

Dosage de la potasse soluble dans l'eau. — M. Ad. MERCIER (*Bull. Assoc. belge des chim.*, février 1897, p. 403). — L'auteur a modifié la méthode de Correnwinder et Contamine en employant le calomel à la place du formiate de soude, pour effectuer la réduction du chloroplatinate de potasse.

Voici comment il opère : 5 ou 10 gr. de l'échantillon, selon sa richesse probable en potasse, sont placés dans un petit mortier de verre et broyés avec de l'eau. On décante celle-ci dans un ballon jaugé de 500 cc., et, par décantations successives, on arrive à introduire la totalité de la matière et des eaux d'épuisement dans le ballon de 500 cc. On laisse digérer une heure à froid, puis on complète le volume. On prend 25 ou 50 cc. de la solution filtrée, qu'on additionne de 1 cc. d'HCl et qu'on évapore au bain-marie dans une capsule de porcelaine. Le résidu sec est chauffé sur un bec Bunsen, mais sans atteindre le rouge, de manière à éliminer les sels ammoniacaux et les matières organiques. On reprend par l'eau acidulée par H Cl et on filtre; on ajoute

10 cc. de chlorure de platine à 10 p. 100; on évapore au bain-marie, jusqu'à *consistance sirupeuse;* on refroidit; on épuise par un mélange de 50 cc. d'alcool à 85° et de 5 cc. d'éther; on lave ensuite le filtre avec ce mélange, jusqu'à ce que le chlorure de platine soit entièrement éliminé; on redissout le chloroplatinate dans l'eau bouillante. La solution aqueuse, limpide et bien exempte d'acide, est portée à l'ébullition et on y ajoute du calomel (2 gr. environ) par petites portions, jusqu'à ce qu'il s'en dépose au fond du verre. Après cinq minutes d'ébullition, on laisse déposer le platine et on s'assure que la solution est bien décolorée; on ajoute alors 1 à 2 cc. d'HCl et on fait bouillir de nouveau. Le platine, précipité dans ces conditions, n'est pas noir et fin comme celui obtenu avec le formiate; il est, au contraire, gris et dense et ne grimpe pas le long des parois du verre.

Quand le liquide est un peu refroidi, on filtre; on lave à l'eau bouillante et on calcine, sans dessécher au préalable le filtre. Le poids du platine obtenu, multiplié par 0.4835, donne la potasse.

Il est prudent de s'assurer de la pureté des réactifs; 10 cc. de solution de chlorure de platine, évaporés à consistance sirupeuse et traités par le mélange éthéro-alcoolique, doivent se dissoudre entièrement. Le calomel ne doit pas céder à l'eau la moindre trace de chlore, et il doit être entièrement volatilisable sur un bec Bunsen. X. R.

Analyse de la pierre à chaux. — M. Fr. SCHEIDING (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 54). — La méthode proposée par M. Scheiding présente l'avantage d'être très simple et très exacte. On prend 5, ou mieux 10 gr. de matière, que l'on dissout. La solution est peroxydée par quelques gouttes d'eau de brome et précipitée, par l'ammoniaque, dans un bécher couvert. On chauffe légèrement, pour rassembler le précipité en flocons, et on filtre au bout d'une demi-heure de repos, aussi rapidement que possible, pour éviter la précipitation de la chaux par l'acide carbonique de l'air. On pèse le précipité d'oxyde de fer et d'alumine, qui renferme quelquefois une trace de Mn^3O^4, que l'on peut négliger. On doit éviter de calciner le précipité à une température trop élevée, car il deviendrait très difficilement soluble. On le dissout ensuite dans HCl concentré, en chauffant au bain de sable dans un bécher couvert, et, quand il ne reste plus que quelques légers flocons de silice non dissous et qu'une grande partie de l'acide libre est évaporée, on filtre. On sature par l'ammoniaque, sans en ajouter un excès, de façon qu'il n'y ait pas de précipité; on ajoute autant d'acide acétique concentré qu'il y a de liquide, et on précipite par une solution de 0 gr. 10 de nitroso-β-naphtol dans 30 cc. d'acide acétique chaud à 50 p. 100. On a soin

de faire arriver lentement cette solution et d'agiter constamment. Le fer se précipite en flocons noirs volumineux. Après deux heures, on filtre ; on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre, et on calcine le précipité encore humide dans un creuset de platine, qui doit rester couvert tant qu'il se forme des vapeurs. La petite quantité de manganèse qui peut se trouver dans le premier précipité reste dissoute dans l'acide acétique et peut ensuite y être dosée.

Pour l'analyse complète, l'auteur procède ainsi : 10 gr. de pierre sont dissous dans HCl additionné d'un peu d'eau de brome, pour peroxyder les combinaisons du soufre qui peuvent s'y trouver ; on filtre ; on complète à 250 cc., et, sur 100 cc., on dose SO^4H^2. Les 150 cc. restant sont précipités par l'ammoniaque et on procède avec le précipité comme il a été dit plus haut. La solution, séparée de ce précipité par filtration, est étendue à 500 cc., et 250 cc. servent au dosage de la chaux. Les 250 cc. restant sont additionnés à chaud de 170 à 180 cc. d'oxalate d'ammoniaque N/4, et le lendemain, après la précipitation, étendus à 502 cc. (les 2 cc. en plus sont destinés à tenir compte du volume du précipité) ; on filtre ensuite et on prélève 250 cc. pour la détermination de la magnésie et des alcalis, si cela est nécessaire. C. F.

Dosage du cadmium. — MM. P. E. BROWNING et L. C. JONES (*Amer. Journ. of Science*, 1896, p. 269). — Les auteurs conseillent la précipitation du cadmium, en solution aqueuse chaude, par une solution de carbonate de potassium à 10 p. 100. Le liquide est porté à l'ébullition pendant dix ou quinze minutes, jusqu'à obtention d'un précipité granuleux. On filtre ensuite sur de l'amiante dans un creuset de Gooch ; on lave soigneusement et on calcine au rouge jusqu'à poids constant. On pèse l'oxyde de cadmium obtenu. P. T.

Dosage de l'acide borique dans les aliments. — M. L. DE KONINGH (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 53). — L'auteur, pour le dosage de l'acide borique, prélève 5 gr. de l'échantillon, ajoute 1 goutte de soude caustique, sèche et incinère.

Le charbon obtenu est pulvérisé, bouilli avec de l'eau, et la masse résiduelle noire est recalcinée. Les cendres sont traitées par l'eau bouillante et les deux liquides obtenus sont réunis. On colore faiblement par 1 goutte de méthylorange et on ajoute une solution de SO^4H^2 au 1/10e jusqu'à faible coloration rose. On fait bouillir une minute pour chasser CO^2 ; on refroidit ; on ajoute la moitié du volume de glycérine, et on titre avec une solution de soude caustique décinormale, en employant la phtaléine du

phénol comme indicateur. La solution de soude est titrée avec l'acide borique cristallisé pur, en employant environ la même quantité que celle existant dans le produit et ajoutant exactement le même volume d'eau et de glycérine.

Pour le dosage de l'acide borique dans le lait, on ajoute 1 cc. de soude caustique par 10 gr. de l'échantillon. P. T.

Analyse d'eaux de pluie tropicales. — MM. J. B. HARRISSON et JOHN WILLIAMS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 1). — Les dosages ont porté spécialement sur le chlore et l'azote à l'état nitrique ou ammoniacal.

Eau de pluie des Barbades.

Années. . .	1885	1886	1887	1888	1889
Chlore, milligrammes par litre.	7.755	7.604	8.417	8.473	7.923
Azote nitrique —	0.097	0.255	0.173	0.153	0.200
Azote ammoniacal —	0.116	0.070	0.076	0.046	0.082

Eau de pluie de la Guyane anglaise.

Années. . .	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1696
Chlore. mmg. par litre à 27° c.	8 293	5.284	3.827	3.155	3.032	4.187	5.179
Azote nitrique	0.090	0.128	0.035	0.066	0.036	0.237	0.082
Azote ammoniacal.	0.075	0.034	0.043	0.068	0.045	0.065	0.078

P. T.

Dosage de la strophantine dans la teinture de strophantus. — M. JOHN BARCLAY (*Pharmaceutical Journal*, 1896, p. 463). — L'auteur a essayé d'isoler l'alcaloïde de la teinture de strophantus, mais, les résultats n'étant pas satisfaisants, il préfère le transformer par SO^4H^2 en strophantidine, qu'il isole par le chloroforme.

50 cc. de teinture, additionnés d'un égal volume d'eau, sont évaporés en partie pour éliminer l'alcool. On fait digérer le liquide filtré avec SO^4H^2 dilué pendant une heure au bain-marie. Après refroidissement, on agite le liquide plusieurs fois avec du chloroforme, que l'on sépare et que l'on évapore; le résidu est de la strophantidine qui est séchée et pesée.

Sachant que 1 gr. de strophantine donne 0.365 de strophantidine, on déduit facilement la teneur de la teinture en alcaloïde.

Dosage de l'aloïne dans l'aloès. — M. L. SCHÆFER (*Pharm. Zeit.*, 1897, p. 95). — L'auteur utilise la propriété qu'a l'aloïne de donner en solution ammoniacale des combinaisons peu solubles avec les terres alcalines.

50 gr. d'aloès sont dissous dans 300 cc. d'eau chaude additionnés de quelques gouttes d'HCl. Après refroidissement, on

sépare le liquide de la résine; on y ajoute 50 cc. d'ammoniaque à 20 p. 100, puis une solution de 15 gr. de chlorure de calcium dans 30 cc. d'eau et on agite vivement. On exprime fortement le précipité d'aloïne et de chaux et on l'essore à la turbine. On le triture avec un petit excès d'HCl; on dissout l'aloïne et le chlorure de calcium dans le moins possible d'eau bouillante; on filtre et on lave; l'aloïne cristallise par refroidissement. L'auteur a obtenu, pour diverses sortes d'aloès, un rendement de 15 à 30 p. 100 d'aloïne bien cristallisée.

Recherche de la cire du Japon et du suif dans la cire d'abeilles. — M. LUGOWSKY (*Pharm. Zeits. f. Russland*, 1896, p. 839). — Le procédé le plus souvent employé pour la recherche de la cire du Japon et du suif dans la cire d'abeilles repose sur ce que les matières grasses soumises à la distillation sèche donnent de l'acide sébacique qui précipite par l'acétate de plomb.

L'auteur conseille de chauffer le produit suspect avec une solution saturée de borax. Il se fait un trouble blanc en présence du suif et un liquide laiteux avec la cire du Japon; après refroidissement, on observe sous la couche de cire la formation d'une troisième couche constituée par la graisse. On peut aussi caractériser ces deux substances en mettant en évidence la glycérine qui, oxydée par le permanganate de potasse, donne de l'acide formique, reconnaissable à ses propriétés réductrices.

Dosage de l'acide stéarique dans les matières grasses. — MM. OTTO. HEHNER et C. A. MITCHELL (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 32). — Le principe de la méthode employée par les auteurs est le même que celui de la méthode de Casamajor, pour la séparation quantitative du saccharose et du sucre interverti et consistant à laver le sucre à analyser avec une solution d'alcool méthylique saturée de saccharose.

Si, donc, on traite un mélange d'acides gras à analyser, par un dissolvant saturé d'un de ces acides, à une température déterminée, la totalité de cet acide existant dans le mélange restera non dissoute dans le liquide ramené à la température de saturation du dissolvant.

Le dissolvant employé est une solution d'acide stéarique dans l'alcool méthylique (de densité = 0.8183, contenant 94.4 p. 100 d'alcool en volume), et saturée à 0 degré.

Dissolution saturée d'acide stéarique. — On dissout environ 3 gr. d'acide stéarique pur dans environ 1 litre d'alcool chaud, et le flacon bouché, contenant la solution, est placé pendant une

nuit dans l'eau glacée, contenue dans une boîte métallique. Le flacon doit être plongé jusqu'au goulot. Après douze heures, une quantité importante d'acide stéarique cristallise. L'eau-mère saturée est siphonnée, sans enlever le flacon du mélange réfrigérant.

Le siphon employé consiste en un petit entonnoir, courbé deux fois à angle droit, la partie cylindrique plongeant dans un vase conique, en relation avec une trompe, pendant que la partie conique est plongée dans la solution refroidie et est recouverte d'un morceau de toile fine. On obtient ainsi, par aspiration, une solution parfaitement claire et limpide d'acide stéarique dans l'alcool méthylique et saturée à 0 degré.

Pour maintenir une température constante, on emploie une boîte métallique contenant de la glace, à l'intérieur de laquelle une série de supports maintiennent les flacons plongés dans l'eau glacée, jusqu'au col. La boîte métallique est placée dans une autre boîte en bois; l'espace vide existant entre elles deux étant rempli de laine.

Mode opératoire. — Dissoudre 0.5 à 1 gr. de mélange d'acides gras à analyser, s'ils sont solides, et environ 5 gr. s'ils sont liquides, dans environ 100 cc. d'alcool stéarique. Pour la dissolution, on chauffe doucement au bain-marie, jusqu'à disparition complète des acides gras. Laisser dans un bain réfrigérant pendant une nuit, et agiter le lendemain matin, sans retirer le vase du bain réfrigérant. Laisser reposer au moins une demi-heure. Filtrer l'alcool, au moyen du dispositif décrit plus haut, en ayant soin d'enlever le plus possible d'eau-mère.

On lave le résidu d'acide gras, trois fois successivement, avec 10 cc. de solution saturée d'acide stéarique, refroidie à 0 degré, en laissant toujours le vase dans l'eau glacée.

Le petit entonnoir est détaché et lavé à l'alcool pur et chaud; les eaux de lavage sont réunies au résidu d'acide contenu dans le vase, qu'on a retiré au préalable de la caisse réfrigérante. L'alcool est évaporé, et l'acide stéarique est séché et pesé.

On prend ensuite le point de fusion du produit, lequel ne doit pas être au-dessous de 68 degrés 5.

Comme les parois intérieures du vase, aussi bien que le résidu d'acide stéarique cristallisé, retiennent une petite quantité d'alcool stéarique, on déduit du poids d'acide stéarique trouvé 0 gr. 005.

Pour l'application de cette méthode à l'analyse du beurre, les auteurs emploient les acides gras provenant de la détermination de l'indice de Reichert. P. T.

Dosage de la paraffine dans les pétroles. — M. HOLDE (*Oil and Colourman's Journal*, 1897, p. 448). — L'auteur recommande la modification suivante de la méthode d'Engler-Böhm, comme donnant des résultats ne variant pas plus de 0.32 p. 100.

Mode opératoire. — Un petit échantillon de l'huile est dissous dans un mélange d'alcool absolu et d'éther à volumes égaux, et, après refroidissement à — 18 ou 20 degrés, on ajoute encore une certaine quantité du mélange éthéro-alcoolique, jusqu'à formation d'un dépôt de paraffine, qu'on filtre et qu'on lave avec le même mélange, jusqu'à redissolution d'une petite partie de paraffine. Cette dernière est alors dissoute dans du benzol chaud et recueillie dans une capsule. Ensuite, on évapore et on pèse après dessiccation à 105 degrés pendant un quart d'heure.

Le point essentiel de l'opération est de maintenir le mélange d'huile de pétrole, d'éther et d'alcool à une assez basse température, ne dépassant pas — 12 degrés pour les huiles de pétrole contenant de la paraffine dure et — 15 à — 17 degrés pour celles contenant de la paraffine molle. P. T.

Dosage de la paraffine dans les huiles minérales (*Oil and Colourman's Journal*, 1897, p. 431). — 5 à 20 gr. de l'huile à essayer sont agités avec 100 à 200 gr. d'acide acétique cristallisable. La paraffine se précipite, et on la recueille sur un filtre. Ce dernier est successivement lavé avec de l'acide acétique et de l'alcool. La paraffine est ensuite dissoute dans l'éther ou dans la benzine, recueillie dans une capsule tarée, évaporée et pesée.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Revue des huiles essentielles, par M. DUYK. — 1 brochure de 112 pages. Bruxelles. — Dans cette brochure, extraite du Bulletin de la Société de Pharmacie de Bruxelles, l'auteur passe en revue les diverses essences et décrit leurs caractères, leur essai, leurs usages, les falsifications dont elles peuvent être l'objet et la manière de les reconnaître. Ce travail ne manque pas d'intérêt actuellement, où l'étude de ces produits a atteint un grand développement, où la composition chimique de plusieurs d'entre eux est connue, et où un certain nombre sont préparés synthétiquement. X. R.

La photographie de l'amateur débutant, par A. BUGUET, 1 vol. de 71 pages (Société d'éditions scientifiques). *Prix 1 fr.* 25. — Dans ce petit volume, l'auteur a exposé les notions élémentaires que toute personne désirant faire de la photographie doit connaître. Ces notions y sont présentées clairement.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 25 novembre au 8 décembre 1896 (1).

261.760. — 1er décembre 1896. — **Gœrnemann.** — Procédé de fabrication de l'amidon rayonné extrait du maïs.

261.774. — 1er décembre 1896. — **Schwarz et Weishut.** — Procédé pour produire l'acide chlorhydrique ou le chlore et les hypochlorites alcalins à l'aide du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium et d'autres chlorures solubles.

261.862. — 3 décembre 1896. — **Mehner.** — Procédé de fabrication du gaz cyanogène au moyen des cyanures, avec régénération de ces cyanures.

262.006. — 8 décembre 1896. — **Garroway.** — Perfectionnements dans la fabrication des silicates de soude et de potasse, des acides sulfurique et nitrique, de la soude et de la potasse caustique.

Nécrologie. — Nous avons la douleur d'annoncer le décès de M. le Dr Lingrand, médecin à Lille, frère de notre confrère Lingrand, membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, décédé le 10 avril dernier. L'affluence considérable qui se pressait à ses obsèques, les discours prononcés sur sa tombe par M. Richard-Lesay, président du Syndicat médical de Lille, et par M. Quint, au nom de la Société de médecine de Lille, ont prouvé que le défunt jouissait de l'estime et de la sympathie de tous. Nous envoyons à notre collègue l'expression de nos sincères condoléances.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **Chimiste** de 25 ans, ancien élève de l'École polytechnique de Zurich, connaissant le français, l'allemand et l'anglais, cherche un emploi en France, dans un laboratoire ou de préférence dans l'industrie. — Bonnes références. — Écrire au bureau du Journal.

---

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

9681. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de la gélatine;

Par M. P. CARLES.

Sous ce même titre, M. Ferdinand Jean a indiqué, dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 janvier dernier, un moyen de doser la gélatine dans les bouillons industriels, consistant à la précipiter par un excès de tannin et à mesurer cet excès à l'aide d'une solution titrée d'iode, ce qui permet de connaître, par différence, la proportion de gélatine précipitée par le tannin.

Avec les précautions indiquées par le savant et sympathique président du Syndicat des chimistes, il me paraît que sa méthode est irréprochable chaque fois qu'on essaie une liqueur uniforme et qu'on considère les colles-matières comme entièrement gélatinifiées à ce moment ; mais je crois que, lorsqu'il s'agit d'un bouillon en cours de préparation, cette méthode est susceptible de donner des renseignements d'autant plus erronés que les matières collogènes mises en œuvre sont d'espèces anatomiques plus variées.

Quoique l'on soit encore assez peu fixé sur la série des transformations chimiques, sur les étapes que parcourent les matières albuminoïdes avant de se solubiliser dans l'eau et de se transformer en colle, on sait très bien, cependant, que le temps d'ébullition nécessaire à chacune d'elles, pour arriver à ce terme, est variable, et que le produit final possède des qualités physiques différentes. Bien mieux, des gens de métier disent que, dans la même cuite, il y a dissemblance entre les premiers et seconds traitements des matières collogènes entre les divers soutirages.

Dans tous les cas, nous avons démontré, il y a deux ans, à propos de l'étude des matières qui servent à coller les vins (1), que, suivant leur origine, les gélatines commerciales ont, vis-à-vis d'un même tannin pur, une capacité de précipitation fort variable, et que cette différence justifie le choix qu'on fait des unes et des autres pour la clarification des boissons fermentées, selon que ces boissons sont riches ou pauvres en tannin.

Voici un tableau qui résume ces résultats; il pourra intéresser les producteurs de colle, les chimistes et le commerce des liqueurs fermentées de toute nature :

(1) *Collage des vins et des autres boissons fermentées*, par le docteur P. Carles. Éditeurs : Féret, à Bordeaux, et Libraires associés, 13, rue de Buci, à Paris.

1 gr. de tannin pur (1) précipite :

		GRAMMES
1	Lait cru écrémé	50.00
2	Blancs d'œufs liquides	31.00
3	Sérum de sang liquide	25.00
4	Colle de poisson de Russie extra, divisée à froid (2)	3.92
5	Albumine sèche du commerce	3.10
6	Albumine extra du commerce	2.84
7	Albumine pure de laboratoire	2.84
8	Sérum de sang sec	2.73
9	Colle de Russie ci-dessus, dissoute à 40 degrés	2.50
10	Sang défibriné	2.00
11	Gélatine grénétine extra	1.25
12	Colle de poisson, 2e qualité, rabotée et dissoute	1.00
13	Gélatine ostéocolle	0.91
14	Colle forte brune de Givet	0.91
15	Gélatine dite de Bordeaux	0.87
16	Gélatine Lainé	0.80

On voit qu'entre les numéros 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, la différence est considérable ; elle le paraîtra davantage encore, présentée ainsi :

			GRAMMES	
10 gr.	de colle de Russie, dissoute à 40 degrés, précipitent.		4.00	de tannin.
—	de gélatine grénétine extra, précipitent		8.00	—
—	de colle de poisson rabotée, selon division ou solution, précipitent		de 3 à 10.00	—
—	de gélatine ostéocolle	—	11.00	—
—	de colle forte brune de Givet	—	11.00	—
—	de gélatine dite de Bordeaux	—	11.50	—
—	de gélatine Lainé	—	12.50	—

Tout cela nous paraît démontrer nettement la complexité des espèces chimiques dont le mélange et la réunion forment les diverses espèces commerciales de gélatine.

Sur les phosphates naturels et industriels ;

Par M. Henri LASNE.

Dosage du fluor (*suite*).

La méthode dont j'ai indiqué les principes dans le précédent numéro des *Annales* avait été publiée en juin 1888 dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Elle se pratique de la manière suivante :

Le phosphate (ou corps fluoré quelconque, pourvu qu'il soit décomposable par l'acide sulfurique) est introduit, après avoir été pesé, dans un fiole séchée, où l'on a mis par avance environ

(1) Préparé selon nos indications.

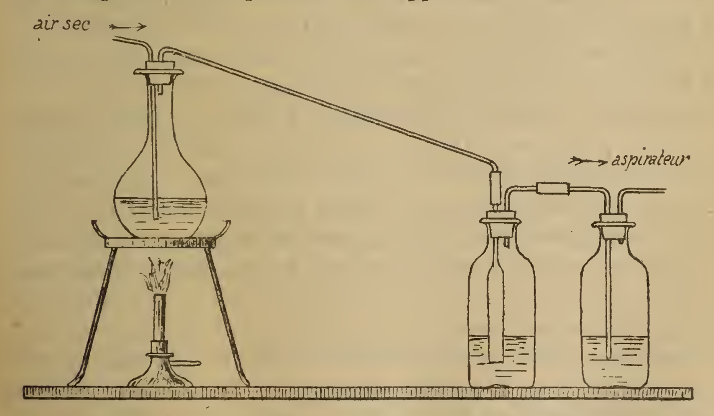
(2) Nous prions les personnes qui consultent ce tableau de ne pas oublier que les colles de poisson liquides du commerce, de première qualité, ne contiennent guère que 10 gr. par litre ou par kilogramme de matière sèche, divisée intimement et non en dissolution réelle.

50 cc. d'acide sulfurique à 66° et 10 gr. de sable. La quantité de matière à peser doit être calculée autant que possible de manière à obtenir 0 gr. 1 au moins de fluorure de calcium ; quand la matière est très pauvre, on peut employer 10 gr. et même 20 gr. C'est précisément l'un des grands avantages de cette méthode de pouvoir partir de prises d'essai très fortes, sans être gêné dans la suite des opérations.

La fiole est aussitôt bouchée par un bouchon en caoutchouc à deux trous, par l'un desquels pénètre, par un tube plongeur, un courant d'air sec, et par l'autre, sort un tube abducteur, recourbé le plus possible à angle un peu aigu. Ce tube est mis en communication avec un système de deux flacons laveurs ; le premier contenant 2 gr. 5 de soude en solution dans 25 cc., le second, 0 gr. 5 de soude, dans le même volume ; ce dernier communique avec un aspirateur. Les tubes doivent avoir été préalablement séchés.

On fait alors passer l'air sec, bulle à bulle, et l'on commence à chauffer modérément la fiole, placée sur une plaque de tôle, en élevant progressivement la température, qu'on pousse jusqu'au voisinage de l'ébullition de l'acide sulfurique ; on reconnaît facilement qu'on a atteint la température convenable, quand on ne peut plus tenir que difficilement le col du ballon, saisi près du bouchon, pour l'agiter, ce qu'il est bon de faire de temps en temps.

Dans ces conditions, le dégagement du fluorure de silicium est toujours terminé au bout de trois heures. La figure ci-dessous rend compte de la disposition de l'appareil.



Il est nécessaire, cela va sans dire, que l'acide et le sable soient exempts de fluor.

On obtient facilement des réactifs convenables en chauffant pendant trois heures environ 1 litre d'acide du commerce à 66°,

additionné de 100 gr. de sable, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique, au point où il émet des fumées blanches. Après refroidissement partiel, mais le plus promptement possible, on décante l'acide dans un flacon à l'émeri bien sec, puis on lave le sable et on le sèche.

Le dégagement de fluorure de silicium terminé, ce qui se reconnaît à ce que le contenu de la fiole ne dégage plus de bulles et devient limpide, on éteint le feu, et on laisse refroidir jusqu'à ce que l'appareil devienne maniable. On le démonte, et on lave le tube abducteur, où un peu d'eau s'est parfois condensée, dans une capsule, dans laquelle on réunit ensuite le liquide et les eaux de lavage des flacons laveurs et des tubes de communication.

Le liquide obtenu doit être franchement alcalin et rougir la phtaléine ; s'il n'en était pas ainsi, on devrait l'additionner d'un peu de soude caustique. On le chauffe au moins une demi-heure à 100 degrés, ce qui a pour effet de dédoubler en fluorure et silicate le fluosilicate qui a pu se former d'abord ; il faut aussi, pour la facilité de la suite des opérations, réduire le volume au-dessous de 100 cc. Après refroidissement partiel, on y fait barboter de l'acide carbonique, en couvrant la capsule d'une plaque de verre pour retenir les projections, jusqu'à saturation complète de la soude caustique.

Le liquide de la capsule, l'eau de lavage et celle de la plaque de verre sont introduits dans une fiole jaugée de 125 cc., qui ne doit pas être complètement remplie. On y ajoute du carbonate d'ammoniaque solide, et on chauffe une demi-heure vers 50 degrés, en ajoutant de temps à autre un peu de bicarbonate. La silice est, en général, complètement précipitée ; néanmoins, comme il est très important qu'il n'en reste pas la moindre trace, je conseille de terminer la séparation par l'oxyde de zinc.

Pour cela, on complète le volume à 125 cc. ; on filtre dans des vases secs ; on prélève 100 cc., terminant ainsi l'opération sur les 4/5 du poids initial. Les 100 cc. sont versés dans une capsule plate de porcelaine, où ils sont additionnés de 10 cc. d'une solution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque (soit environ 0 g. 30 d'oxyde de zinc). On évapore presque à sec à plusieurs reprises ; le carbonate de zinc précipité entraîne les dernières traces de silice. On filtre et on lave.

Comme on ne sait pas en présence de quelle quantité de carbonate de soude on se trouve, on ajoute à la solution quelques gouttes d'une solution de tropéoline, puis, avec précaution, on neutralise jusqu'à virage rose par de l'acide chlorhydrique étendu, et, sans attendre, on ajoute 10 cc. d'une solution de carbonate de soude (300 gr. de sel cristallisé par litre), qu'on a eu soin de mesurer à l'avance, de manière à ne pas laisser un ins-

tant la liqueur acide (elle attaquerait le verre et ferait entrer en solution une petite quantité de silice). On fait bouillir un quart d'heure dans une fiole conique pour décomposer le bicarbonate. A la liqueur presque bouillante, on ajoute un léger excès de chlorure de calcium, soit 10 cc. d'une liqueur à 300 gr. de sel cristallisé par litre. On agite ; on laisse déposer un instant ; on filtre la liqueur encore chaude, et on lave le précipité, composé de carbonate de chaux et de fluorure de calcium.

Le filtre est séché et incinéré en élevant la température avec beaucoup de ménagement, sans quoi on risquerait une fusion partielle, phénomène dû probablement à l'existence d'un fluocarbonate que je n'ai pu isoler ; cette opération doit se faire dans une capsule de platine assez grande (8 mm. de diamètre environ).

La capsule refroidie et couverte d'un entonnoir, on verse sur le précipité de 30 à 40 cc. d'eau, puis on ajoute 3 cc. d'acide acétique cristallisable. Le dégagement d'acide carbonique terminé, on retire et on lave l'entonnoir, puis on évapore, en renouvelant l'eau à plusieurs reprises pour éviter la trop grande concentration de l'acide acétique. On finit par évaporer à sec à plusieurs reprises. Le résidu est repris par 30 à 40 cc. d'eau additionnés de 1 cc. d'acide acétique ; on chauffe un instant, puis on recueille le fluorure de calcium resté insoluble, et on le lave à l'eau légèrement additionnée d'acide acétique. On doit s'assurer que les dernières eaux de lavage ne contiennent pas de sulfates. On termine par deux lavages à l'eau pure.

Le fluorure de calcium est de filtration assez difficile. Il est bon de boucher les pores du filtre avec un peu de pâte à papier, obtenue en traitant par l'eau régale des rognures de papier à filtre, puis, lavant jusqu'à élimination de l'acide. Une goutte de la pâte réduite en bouillie claire, diluée dans 25 cc. d'eau, suffit à obtenir ce résultat.

On sèche ; on calcine, et on pèse le fluorure de calcium obtenu ainsi parfaitement pur. On peut, d'ailleurs, s'assurer de sa pureté en le traitant par l'acide sulfurique concentré, puis, diluant un peu et précipitant par l'alcool ; on obtient du sulfate dont le poids doit correspondre exactement.

Cette méthode donne des résultats rigoureusement exacts, comme je m'en suis assuré nombre de fois. Nous verrons, dans un prochain article, pour quelles raisons il faut la préférer à d'autres méthodes qui paraissent plus simples, mais qui sont, en réalité, bien plus sujettes à erreur.

Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie (1);

Par MM. A. TISSIER, CHENAL, FERRON, DOUILLET et Cie.

Ce nouvel appareil a l'avantage d'être très puissant et très sensible, sans affecter le développement des tubes à boules. Son principe consiste à condenser partiellement ou complètement les vapeurs émises par un liquide bouillant et à provoquer la distillation complète de ces vapeurs refroidies par celles formées immédiatement après, en réalisant en même temps l'analyse de ces dernières vapeurs.

L'appareil se compose d'éléments semblables, en nombre variable, se succédant comme les plateaux ou les boules des appareils connus. L'instrument de laboratoire en verre, formé d'un seul élément, a permis de réaliser, en une seule opération, des séparations qu'on n'effectue que difficilement, avec les autres appareils, en plusieurs distillations.

Un élément se compose de deux parties : l'analyseur A ; le refroidisseur B.

Analyseur. — Il est constitué par un réservoir vertical traversé suivant son axe par un tube à boules A, dont l'extrémité inférieure, qui dépasse le réservoir, est fixée directement sur la cucurbite par un bouchon.

A la partie supérieure, l'analyseur porte une boule munie latéralement d'une tubulure *b*, qui peut recevoir un thermomètre, et communique avec un réfrigérant R. Enfin, un siphon S réunit la partie inférieure de A avec l'intérieur de la cucurbite ; un robinet à trois voies, avec tubulure latérale à boule *t*, permet l'amorçage du siphon, lorsqu'il ne se produit pas spontanément, le réglage de son débit pendant l'opération, et son emploi comme tube de sûreté, si on arrête l'essai, pour éviter l'absorption.

Refroidisseur. — Le refroidisseur B, qui n'est autre chose qu'un petit réfrigérant vertical à boules, communique, d'une part, à la partie supérieure du tube central *a*, d'autre part, à la partie inférieure de l'analyseur. Un robinet *r*, qu'il porte au bas, permet de vider l'appareil et de faire des prises d'essai au cours de l'opération.

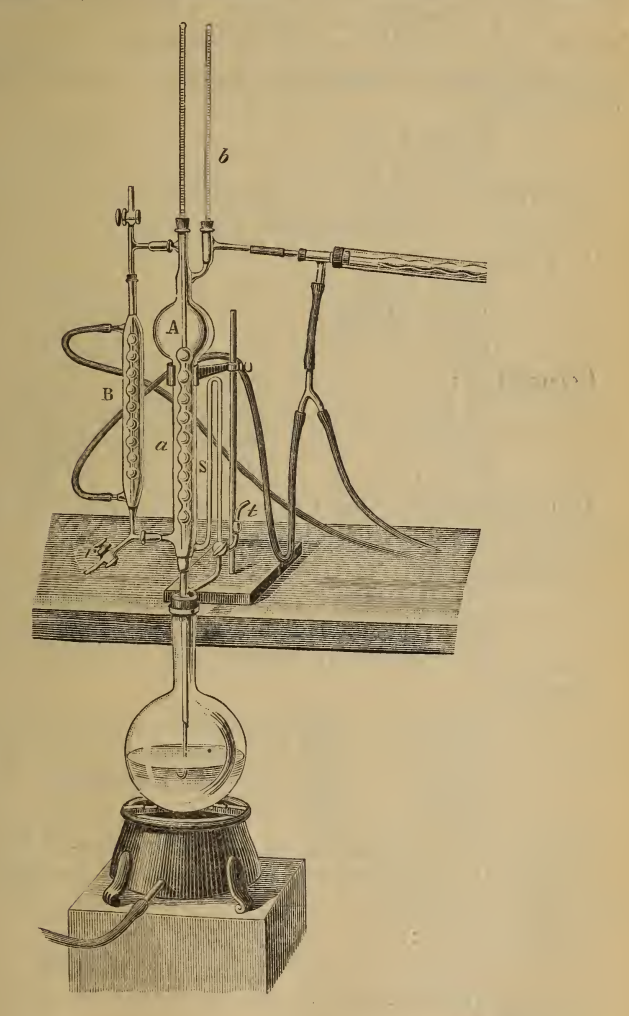
Deux thermomètres, placés l'un en haut du tube central *a*, l'autre dans le tube de sortie *b*, permettent de suivre la marche de la distillation et de la régler suivant leurs indications.

L'appareil présente trois variables qui lui donnent une grande sensibilité et mettent son fonctionnement absolument à la discrétion de l'opérateur, ce sont : 1° l'écoulement de l'eau du

(1) Appareil breveté S. G D. G., construit par la maison Chenal, Ferron, Douillet et Cie.

refroidisseur B; 2° le débit du siphon S ; 3° l'intensité de l'ébullition.

L'appareil, comme on le conçoit, pourra fonctionner de plusieurs façons. Ou bien en faisant circuler convenablement l'eau du refroidisseur, la condensation y sera complète, et alors le



liquide accumulé en A distillera, sous la seule action des vapeurs du tube a, ou bien en réglant la réfrigération en B, la condensation n'y sera que partielle, et les vapeurs condensées ne distilleront qu'en barbotant dans le liquide de A et s'y analysant.

Le thermomètre du tube central a monte progressivement,

tandis que celui de la tubulure de départ *b* passe brusquement du point d'ébullition d'un liquide au suivant.

Voici maintenant quelques exemples pour montrer la puissance remarquable de cet appareil peu encombrant que j'emploie couramment et exclusivement depuis un an. C'est, d'ailleurs, en 1893 que j'ai imaginé cet appareil, et le premier essai que j'en ai fait, avec un modèle grossier et incommode que j'avais construit moi-même, m'a donné, sur un litre de vin à 10-11°, et du premier coup :

Alcool à 90°	100 cc.
Alcool à 20°	20 —

Le liquide de l'analyseur marquait 70°.

Expérience du 3 mars 1893.

A. Mélange de :

Éther à 65°.	500 cc.
Alcool absolu.	1.000 —
Eau..	1.500 —

Recueilli à :

35-36°.	470 cc.	d'éther à 64°5
80-82°.	1.000 —	d'alcool à 89°
Puis.	115 —	— à 85°4

Dans l'analyseur restait 105 cc. d'alcool à 8°4, et la cucurbite renfermait 1,250 cc. d'eau privée d'alcool.

B. Mélange de :

Alcool à 89°2	1.000 cc.
Méthylène de dénaturation. . .	1.000 —
Renfermant 25 p. 100 d'acétone; soit	250 —

Recueilli à :

56-59°. . .	245 cc.	acétone.
59-66°. . .	45 —	—
66-69°. . .	465 —	alcool méthylique.
69-79°. . .	415 —	— —

Restait dans le ballon 830 cc. d'alcool bouillant à 80°.

En diluant le mélange avec 50 p. 100 d'eau, la séparation aurait été plus complète.

C. Mélange de :

Benzine	925 cc.
Toluène	925 —

Recueilli à :

80-85°. . 700 cc. de benzine cristallisée.

D. En rectifiant avec cet appareil le méthylène commercial, j'obtiens couramment 50 p. 100 d'alcool méthylique, exempt d'acétone, d'une saveur agréable, sans arrière-goût ; le méthylène doit être dilué d'au moins deux fois son volume d'eau.

Appareil industriel. — L'appareil industriel, dont la description complète est donnée au brevet, ne diffère de l'appareil de laboratoire qu'en ce qu'il comprend plusieurs éléments et quelques perfectionnements de détail que permettent ses dimensions et qui réalisent des récupérations de chaleurs.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réactions colorées de la quinine.— M. BLAISE (*Bull. Soc. Chim.* du 20 avril 1897, p. 434). — On sait que les deux réactions principales de la quinine (réactions de Vogel) sont la coloration verte produite par l'action de l'eau bromée et de l'ammoniaque, et la coloration rouge produite par l'action de l'eau bromée et du ferrocyanure de potassium. L'auteur a montré que la coloration rouge est indépendante du ferrocyanure ; pour l'obtenir, il suffit de traiter le sel de quinine par l'eau de brome, puis par l'ammoniaque très étendue. La coloration obtenue passe au vert par addition d'ammoniaque concentrée. De cette manière, on peut réunir les deux réactions de la quinine en une seule. Pour cela, on ajoute à la solution du sel de quinine, à 0.25 p. 100, de l'eau bromée (eau bromée saturée : 1 partie ; eau : 1 partie), jusqu'à coloration jaune franche, persistant pendant une demi-minute environ, puis de l'ammoniaque à 1 ou 2 p. 100, goutte à goutte. On obtient ainsi la coloration rouge. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée, qui produit la teinte verte. X. R.

Caractérisation de l'urobiline. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, mars 1897, p. 73). — Les solutions d'urobiline, traitées par l'ammoniaque, passent du rouge au jaune, et le liquide ainsi alcalinisé présente une fluorescence verte caractéristique, quand on le traite par un sel soluble de zinc. La bande d'absorption dans le bleu, produite par les solutions d'urobiline, disparaît par l'ammoniaque et réapparaît, un peu déplacée vers le rouge, par addition de sels de zinc. L'auteur a cherché à faire réapparaître cette bande par d'autres sels métalliques ; ceux de magnésium et de cadmium ne produisent pas de changement appréciable, mais les résultats ont été positifs avec le sulfate mercurique, les sels cuivriques et ceux de nickel et de cobalt.

Le sulfate mercurique développe, de plus, une coloration rougeâtre très nette ; les sels de nickel et de cuivre, une teinte violacée, rappelant celle de la réaction du biuret.

Les sels d'argent, ceux de cuivre, les sels ferreux, ferriques et manganeux sont sans action en solution ammoniacale, et on remarque que les sels actifs sont ceux qui forment facilement des combinaisons ammoniacales ou aminées *stables*.

Dans les urines fortement pigmentées, il est parfois très difficile de constater le spectre spécifique de l'urobiline. On ne peut enlever les autres colorants par l'acétate de plomb ou de mercure, qui entraînent l'urobiline; le procédé de M. Cordier, consistant à traiter par le chloroforme l'urine acidulée, filtrer, évaporer et reprendre par l'alcool, est long et n'isole pas toute l'urobiline.

Au contraire, le sulfate mercurique préparé comme il suit :

Oxyde mercurique. .	5 gr.	Mélanger l'acide et l'eau et ajouter ensuite l'oxyde mercurique.
SO^4H^2	20 cc.	
Eau	100 cc.	

dépouille très bien l'urine de ses pigments sans entraîner d'urobiline.

En pratique, on ajoute à l'urine la moitié de son volume de réactif ; on agite et on filtre ; le liquide clair se prête dès lors à l'examen spectroscopique. X. R.

Recherche de l'indican urinaire. — M. A. LOUBIOU (*Bull. Soc. de pharmacie de Bordeaux*, février 1897, p. 46). — On recherche ordinairement l'indican urinaire par le procédé de Jaffé, en faisant agir, en présence du chloroforme, l'hypochlorite de chaux sur l'urine, additionnée d'une forte proportion d'HCl, et agitant ensuite pour dissoudre dans le chloroforme l'indigotine produite.

La difficulté de ce procédé réside dans la détermination de la dose la plus favorable d'hypochlorite à ajouter au mélange urinaire. A dose trop faible, l'indigotine n'est que partiellement mise en liberté et, à dose trop forte, elle est transformée en isatine, qui ne communique plus au chloroforme la coloration bleue caractéristique. Le permanganate de potasse a été conseillé pour remplacer les hypochlorites ; il présente les mêmes inconvénients que ceux-ci et possède, de plus, une coloration propre.

Enfin, le procédé d'Obermayer, qui consiste à précipiter l'urine par l'acétate de plomb sans excès, à mélanger le liquide filtré avec son volume d'HCl contenant 20 p. 100 de chlorure ferrique et à agiter fortement, a l'inconvénient d'être long et de donner une émulsion où la coloration du chlorure ferrique masque souvent la réaction bleue caractéristique.

M. Loubiou a pensé à remplacer ces réactifs par l'eau oxygénée, qui est un oxydant incolore, n'agissant pas, lorsqu'il est en excès,

sur l'indigotine libérée. Il conseille d'opérer de la manière suivante : 2 à 3 cc. d'urine sont mis dans un tube avec un égal volume de chloroforme et 1 cc. d'eau oxygénée titrant 5 à 10 volumes. On ajoute 3 à 4 volumes d'HCl et on chauffe vers 40 degrés ; on retourne une vingtaine de fois le tube sur lui-même, de manière à diviser le chloroforme sans l'émulsionner, et on laisse reposer ; le dissolvant apparaît alors coloré en bleu.

L'eau oxygénée présente encore cet avantage de laisser apparaître avec netteté le dérivé coloré rougeâtre du scatol que contiennent certaines urines ; ce pigment, insoluble dans le chloroforme, reste dans la couche aqueuse. Si l'urine examinée contient des iodures, l'eau oxgyénée met en liberté de l'iode qui colore le chloroforme en rouge violacé ; un peu d'hyposulfite de soude, ajouté au mélange, décolore cet iode après agitation. X. R.

Différenciation du lait cru et du lait cuit. — M. R. DUPOUY (*Bull. Soc. de pharmacie de Bordeaux*, mars 1897, p. 81). — Quelques gouttes de teinture de résine de gaïac, ajoutées à du lait cru, lui communiquent une coloration bleue qui ne se manifeste pas avec le lait cuit. La sûreté de cette méthode dépend de l'état d'oxydation du réactif employé ; en effet, sous l'influence de la lumière, la teinture de gaïac absorbe l'oxygène de l'air et devient plus ou moins insensible à l'action du lait cru. Pour éviter cet inconvénient, l'auteur conseille d'ajouter au mélange de lait et de teinture une goutte d'eau oxygénée du commerce et de chauffer au bain-marie vers 40 degrés. Au bout de trente secondes, la coloration bleue apparaît avec le lait cru. Il suffit donc de s'assurer, à l'aide du perchlorure de fer, que la teinture de gaïac contient encore son principe oxydable.

Il est nécessaire d'opérer à une température inférieure à 40 degrés, pour éviter la décomposition de l'eau oxygénée, dont l'oxygène libre colorerait directement la teinture.

L'auteur conseille l'emploi d'autres réactifs plus sensibles que le gaïac et sur lesquels l'eau oxygénée n'a pas d'action.

1° C'est ainsi qu'en ajoutant à 1 cc. de lait un égal volume de solution à 1 p. 100 de gaïacol cristallisé et une goutte d'eau oxygénée, on observe à froid une coloration jaune orangé avec le lait cru, tandis que le mélange reste incolore avec le lait cuit.

2° 1 cc. de solution au dixième d'hydroquinone, ajouté à 3 cc. de lait, donne, après addition de 15 gouttes d'eau oxygénée, une coloration rose immédiate, et le mélange laisse déposer des cristaux verts de quinhydrone.

3° On observe une coloration jaune brun, en ajoutant 1 cc. de solution aqueuse de pyrocatéchine au dixième à un égal volume de lait additionné d'une goutte d'eau oxygénée.

La résorcine donnant, dans les mêmes conditions, un mélange incolore, on peut dire que le lait cru et l'eau oxygénée permettent de différencier les trois diphénols.

4° En dissolvant à chaud un peu de napthol-α dans de l'eau et refroidissant en agitant, on obtient une émulsion qui, ajoutée à un volume égal de lait, donne, après addition d'une goutte d'eau oxygénée, une coloration bleu violet.

Dans les mêmes conditions, le naphtol-β ne se colore pas.

5° Il se manifeste une coloration violette très foncée, quand on ajoute à 1 cc. de lait cru quelques centigrammes de paraphénylènediamine dissous dans 1 cc. d'eau et une goutte d'eau oxygénée.

L'auteur a donc réglementé le mode d'emploi de la teinture de gaïac et indiqué d'autres réactifs plus sensibles et plus sûrs ; il a montré la possibilité de différencier, à l'aide du lait cru, les trois diphénols isomériques : résorcine, hydroquinone et pyrocatéchine, et les deux naphtols α et β. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse mécanique et chimique des scories phosphatées. — M. H. W. WILEY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 19). — L'auteur, qui, dès 1882, avait déjà remarqué la solubilité de l'acide phosphorique des os dans le citrate d'ammoniaque neutre, présente, d'abord, un court historique de la question des scories basiques et de leurs divers modes d'évaluation.

La seule méthode actuellement employée est celle de Wagner, qui utilise une solution de citrate d'ammoniaque acide comme dissolvant du phosphate tétracalcique. Ce procédé est absolument arbitraire, mais donne généralement, dit-on, des résultats comparables à ceux obtenus dans le sol.

L'action de ce dissolvant est très différente, suivant les échantillons. Dans quelques cas, où la presque totalité de l'échantillon est composée de phosphate tétracalcique pur, la quantité d'acide phosphorique dissoute est très importante. Au contraire, lorsque l'échantillon contient aussi du phosphate tricalcique, des scories siliceuses, des particules de fer, etc., cette quantité peut devenir extrêmement minime. L'auteur a donc pensé qu'il serait utile de faciliter l'analyse chimique des scories par une séparation mécanique préalable.

Les particules ayant comme dimension 1/10e de millimètre et au-dessous, se séparent facilement à l'aide d'une série de tamis, les plus fins étant formés par un tissu d'étamine. Une séparation

plus complète ne peut pas avoir lieu par l'eau, à cause de l'action de ce réactif sur la chaux libre que les scories contiennent. L'auteur remplace l'eau par l'alcool à 90°.

On procède de la façon suivante : de 20 à 50 gr. de scories sont mis dans un flacon et vigoureusement agités pendant quelques minutes avec de l'alcool à 90°. L'échantillon est ensuite mis dans des vases absolument semblables à ceux employés pour l'analyse physique des terres. Toutes les particules qui restent en suspension dans une colonne de $0^{m}15$ d'alcool, pendant cinq minutes, sont recueillies (dépôt n° 5). Les parties qui se déposent sont enlevées et on en fait une autre séparation dans les mêmes conditions, par dépôt pendant deux minutes et demie (dépôt n° 4). La portion restante est privée d'alcool et séparée en trois parties par tamisage dans deux tamis d'étamine, ayant respectivement des mailles de $0^{m}0001$ de diamètre (dépôt n° 3) et de $0^{m}00025$ de diamètre (dépôt n° 2). La partie restante constitue le dépôt n° 1.

On a dosé, dans ces divers dépôts, l'acide phosphorique total et l'acide phosphorique soluble dans le citrate acide (réactif Wagner), et on a obtenu les résultats suivants :

	Échant. original.	Dépôt n° 1.	Dépôt n° 2.	Dépôt n° 3.	Dépôt n° 4.	Dépôt n° 5.
Acide phosphorique total. .	16.54	13.91	16.14	16.71	18.21	18.16
— — soluble.	11.67	6.24	10.85	12.21	13.65	14.91
Acide phosphorique soluble dans le citrate acide . .	»	1 »	»	»	»	»
Proportion d'acide phosphorique dans l'échantillon original	»	12.00	33.00	26.00	8.00	21.00

On voit, par ce tableau, qu'il y a une progression régulière dans la richesse et l'assimilabilité de l'échantillon, des parties les plus grossières aux parties les plus fines. P. T.

Réaction de l'acide nitreux. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 6). — On place 0 gr. 02 à 0 gr. 03 d'acide naphtionique cristallisé dans un tube à essai, puis 5 à 6 cc. de la liqueur à essayer ; on agite fortement ; on ajoute 2 ou 3 gouttes d'HCl concentré et on agite à nouveau fortement pendant une minute. Puis, dans le tube, tenu dans une position oblique, on fait couler lentement 20 à 30 gouttes d'ammoniaque, qui reste à la surface sans se mélanger. La zone de séparation des deux couches forme un anneau coloré en rose en présence de traces d'acide nitreux. Si l'on agite, tout le liquide devient rose ou rouge plus ou moins foncé, suivant la quantité d'acide nitreux. Comme les solutions étendues d'acide naphtionique ont une fluorescence violette, il est

préférable d'observer la coloration en regardant au travers du tube. La réaction repose sur l'action de l'acide naphtionique, qui donne de l'acide diazonaphtosulfoné, lequel, agissant simultanément sur une autre molécule d'acide naphtionique et sur l'ammoniaque, forme une matière colorante rose.

Cette réaction peut s'appliquer aux eaux, aux urines, etc., ainsi qu'à la recherche des nitrites dans les crachats, ceux-ci ayant été préalablement traités par 5 volumes d'eau et filtrés.

C. F.

Stabilité de l'hyposulfite de soude en présence des acides. — (*Photograph. Archiv*, 1897, II). — On sait que, lorsque l'on traite une solution d'hyposulfite de soude par un acide, l'acide hyposulfureux, mis en liberté, se décompose immédiatement en acide sulfureux et soufre, mais que le même hyposulfite peut, en présence des mêmes acides, dans certaines conditions, rester inaltéré. Le Dr G. Aarland, ayant laissé un bain de fixage acide (hyposulfite de soude et bisulfite de soude) séjourner à l'air jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux, constata que, malgré une réaction fortement acide au tournesol, le bain était resté limpide et non décomposé. A la distillation, une partie de la liqueur passa, entraînant une forte proportion d'acide hyposulfureux, sans que le contenu du ballon se troublât. Une autre partie du bain de fixage acide fut étendue avec une grande quantité de SO^4H^2 dilué de cinq fois son volume d'eau, et resta de même absolument limpide, en dégageant toutefois une odeur sensible d'acide sulfureux. Cette propriété du bisulfite de soude et de l'acide sulfureux libre d'empêcher la décomposition de l'acide hyposulfureux par les autres acides a été déjà signalée et étudiée par le Dr P. Ostwald, de Leipzig.

C. F.

Présence de l'aldéhyde formique dans le vin, la bière et les spiritueux. — M. K. FARNSTEINER (*Forschungsberichte Lebensmittel*, 1897, p. 3). — L'auteur a observé la présence de la formaldéhyde dans le produit de la distillation du vin, de la bière, des spiritueux, de l'alcool et de l'acétone. La réaction qu'il a employée pour caractériser la présence de ce corps est la suivante : 5 cc. de liquide à examiner sont mélangés avec 0 cc. 1 d'une solution de peptone à 1 p. 100 et 2 cc. d'acide sulfurique ferrugineux (100 cc. SO^4H^2 à 90-94 p. 100 additionné de 5 gouttes de protochlorure de fer à 1 p. 100). On agite rapidement; on chauffe à l'ébullition pendant dix secondes, en remuant, et on observe la coloration au bout d'une heure. Il suffit de 0 gr. 00001 à 0 gr. 00005 de formaldéhyde dans 100 cc. de

liquide distillé pour qu'on obtienne encore une coloration violet-bleu sensible. Si le liquide à essayer renferme 10 p. 100 d'alcool, la réaction est moins sensible. L'auteur a essayé, sans y parvenir, d'isoler la formaldéhyde à l'état d'hexaméthylène-tétramine. La résorcine, recommandée par Lebbin pour rechercher le formol, ne le décèle pas au-dessous de 0 gr. 0001 p. 100.

C. F.

Table des poids spécifiques des solutions aqueuses d'acide formique. — MM. G. RICHARDSON et P. ALLAIRE (*Amer. Chem. Journ.*, 1897, p. 149).

Densité des solutions aqueuses d'acide formique à 20 degrés.

Poids spécifique	CH^2O^2 0/0 en poids	CH^2O^2 0/0 en volume	Poids spécifique	CH^2O^2 0/0 en poids	CH^2O^2 0/0 en volume
—	—	—	—	—	—
0.9983	0.00	0.00	1.0848	35.00	31.10
1.0020	1.00	0.82	1.0904	40.00	35.90
1.0045	2.00	1.64	1.1086	45.00	40.32
1.0071	3.00	2.48	1.1208	50.00	45.88
1.0094	4.00	3.30	1.1321	55.00	51.01
1.0116	5.00	4.14	1.1425	60.00	56.13
1.0142	6.00	4.98	1.1544	65.00	61.44
1.0171	7.00	5.81	1.1656	70.00	66.88
1.0197	8.00	6.68	1.1770	75.00	72.27
1.0222	9.00	7.55	1.1861	80.00	77.67
1.0247	10.00	8.40	1.1954	85.00	83.19
1.0371	15.00	12.80	1.2045	90.00	88.74
1.0489	20.00	17 17	1.2141	95.00	94.48
1.0610	25.00	21.73	1.2213	100.00	100.00
1.0730	30.00	26.73			

P. T.

Sensibilité du réactif de Marmé pour la recherche des alcaloïdes. — M. VREVEN (*Annales de pharm. de Louvain*, avril 1897, p. 145). — L'auteur prépare le réactif en prenant 5 gr. d'iodure de cadmium et 10 gr. d'iodure de potassium pour 100 cc. d'eau. La limite de dilution pour laquelle on obtient un précipité faible, est la suivante : atropine, 1/1,600 ; cocaïne, 1/16,900 ; vératrine, 1/5,400 ; strychnine, 1/19,200 ; brucine, 1/14,600 ; quinine, 1/32,300 ; cinchonine, 1/18,400 ; aconitine, 1/13,700.

X. R.

Essai de la viande et des préparations de viande. — (Extrait du *Compte rendu des séances de la réunion des chimistes suisses* de 1896). — Dans certains cas, l'analyse chimique peut fournir des données utiles au point de vue de l'appréciation de la qualité de la viande, question qui est, du reste, spéciale-

ment de la compétence des vétérinaires. Nous extrayons du *Compte rendu des séances de la réunion des chimistes suisses* de 1896, publié par *Chemiker Zeitung*, XX, p. 704, la marche à suivre pour ces essais.

A. — Viande fraîche.

1° *Essais organoleptiques et réaction.* — La viande fraîche présente une coloration allant du gris rougeâtre clair au brun rouge; elle est élastique, l'odeur en est faible et non désagréable.

Par la putréfaction, la viande prend un aspect spécial, elle devient spongieuse, elle dégage une odeur désagréable et sa surface se recouvre fréquemment d'une couche visqueuse de bactéries.

Les muscles des animaux vivants ont une réaction faiblement alcaline; après la mort, il se forme de l'acide lactique, qui agit sur les faisceaux fibreux. Quand la viande marchande a une réaction nettement alcaline, c'est qu'elle est entrée en décomposition. Pour déterminer l'odeur et le goût de la viande, il convient de la cuire et de goûter un bouillon préparé au moyen de l'échantillon à examiner.

2° *Recherche de la viande de cheval.* — Dans beaucoup de cas, l'examen effectué par les vétérinaires suffit pour que l'on puisse se prononcer sur le point de savoir si la viande mise en vente provient, en réalité, de l'animal annoncé. Parfois, l'analyse chimique peut fournir d'utiles indications pour caractériser la viande de cheval; on déterminera, à cet effet, les propriétés de la graisse et l'on dosera le glycogène et le sucre réducteur.

Pour l'essai de la graisse, on desséchera la viande à 100 degrés et l'on soumettra le produit au traitement par l'éther de pétrole. On examinera la graisse recueillie au réfractomètre d'Abbé Zeiss à 40 degrés et l'on en déterminera l'indice d'iode.

Au réfractomètre à 40 degrés, la graisse de cheval marque 51 à 59 degrés, la graisse de bœuf de 43 à 49 degrés.

L'indice d'iode de la graisse de cheval varie de 80 à 94 degrés, celui de la graisse de bœuf est compris entre 35 et 44 degrés.

La viande de bœuf et celle de mouton ne renferment que peu ou point de glycogène et de sucre réducteur (au maximum 0.25 pour 100), tandis que la viande de cheval fournit 0.5 à 1 pour 100 de glycogène et 0.142 à 0. 417 pour 100 de sucre réducteur.

Pour doser le glycogène, on chauffe au bain-marie 50 gr. de viande avec 200 cc. d'une solution de potasse caustique à 1 pour 100. On filtre; on acidule par HCl et on précipite les combinaisons azotées par l'iodure mercurico-potassique. Ce traitement est répété à diverses reprises. On filtre et on précipite le glycogène par

l'alcool. On recueille sur filtre taré ; on lave à l'alcool et à l'éther et on dessèche à 110 degrés.

Pour doser le sucre réducteur, on fait bouillir la viande dans l'eau ; on précipite les matières albuminoïdes par $HAzO^3$; on neutralise et on dose le sucre dans le filtratum par la méthode habituelle.

3° *Recherche des médicaments nuisibles.* — Cette recherche s'effectue d'après les données de la toxicologie.

4° *Recherche des agents de conservation.* — Outre le sel marin, on a employé le salpêtre, les préparations renfermant de l'acide borique, l'acide salicylique, les sulfites, la formaline, etc.

Recherche du salpêtre. — On épuise par l'eau et l'on essaie le liquide au moyen de la diphénylamine et de SO^4H^2.

Recherche du borax et de l'acide borique. — On épuise à chaud par l'eau, et on évapore à sec en présence de l'eau de chaux ou de soude caustique ; on incinère le résidu, on dissout les cendres dans HCl et on recherche l'acide borique par les méthodes habituelles.

Recherche de l'acide salicylique. — On épuise par l'alcool, on dessèche après addition de lait de chaux, on acidule par SO^4H^2 et on agite le résidu avec de l'éther ou de l'éther de pétrole. On traite le résidu par le chlorure ferrique.

5° *Recherche des parasites* (trichines, cysticerques, etc.). — Cette recherche est de la compétence de spécialistes, de même que l'examen bactériologique.

6° *Recherche des ptomaïnes.* — On emploie de préférence la méthode de Brieger.

B. — Viande conservée.

A cette catégorie appartiennent les viandes fumées, salées, séchées, etc. Les essais organoleptiques fournissent d'utiles indications. Les agents de conservation seront recherchés comme il est indiqué ci-dessus. Quand il s'agira de conserves en boîtes, on recherchera les métaux ; enfin, pour l'analyse quantitative de l'extrait de viande, on appliquera le procédé de Sendtner.

C. — Saucissons et saucisses.

1° *Essai organoleptique.* — On soumet le produit à la cuisson. On en détermine la couleur, la consistance, l'odeur et le goût, et l'on s'assure de la bonne qualité de l'enveloppe.

2° *Dosage de l'eau.* — On étale sur le fond d'une capsule plate 10 gr. de la masse ; on pèse et on dessèche pendant trois heures à 105 degrés. Quand ces préparations renferment de gros fragments de graisse, on en hache finement 30-50 gr.

3° *Dosage des matières albuminoïdes.* — On dose l'azote par la méthode de Kjeldahl en employant 1 gr. à 1 gr. 5 de matière.

4° *Dosage de la graisse.* — On sèche le produit ; on en pèse 10 gr. et l'on extrait la graisse au moyen de l'extracteur de Soxhlet.

5° *Recherche des matières amylacées.* — On fait bouillir le saucisson; on laisse refroidir, puis on fait une section transversale. On touche la section au moyen d'une baguette de verre plongée dans la teinture d'iode. S'il se produit une forte coloration bleue, on recherche l'amidon au microscope dans la préparation non cuite. Pour le dosage de l'amidon, on transforme ce dernier en sucre par la méthode habituelle, ou bien on fait un essai colorimétrique, suivant la méthode d'Ambübl.

6° *Recherche des matières colorantes.* — On épuise 10 gr. de produit par l'alcool éthylique ou par l'alcool amylique. Si le dissolvant se colore en rouge, c'est l'indice de la présence d'une matière colorante. Pour la recherche de la cochenille, on épuise par l'alcool ammoniacal, qui se colore en rouge.

7° *Recherche des agents de conservation.* — Voir plus haut.

8° Pour s'assurer que les saucisses et saucissons ne sont pas altérés par la putréfaction, on détermine l'odeur, le goût, etc., des produits; on en cherche l'action sur le tournesol et l'on recherche l'ammoniaque par la méthode d'Eber : On fait un mélange de 1 partie d'HCl pour 3 parties d'alcool et 1 partie d'éther. On introduit ce mélange dans un tube à réaction à large orifice, en quantité telle que le fond du tube soit recouvert ; on agite, puis on suspend dans le tube, au moyen d'une pince, un fragment du produit, gros comme un pois, de telle sorte que ce fragment se trouve à 1 ou 2 cent. au-dessus du niveau du liquide. S'il se produit un nuage blanc, c'est l'indice de la présence d'ammoniaque et l'on peut conclure que le produit est putréfié. On détermine aussi le degré d'acidité de la graisse, et l'on pratique quelques essais physiologiques; enfin, on recherche les ptomaïnes par la méthode de Brieger.

Appréciation des résultats.

A l'exception du sel et du salpêtre, les agents de conservation ne doivent pas être employés. La saucisse de bonne qualité ne doit pas renfermer plus de 70 pour 100 d'eau ; il convient d'interdire l'addition de matières amylacées et de pain, ces produits donnant à la saucisse et aux saucissons un aspect spécial, de nature à faire passer des préparations de qualité secondaire pour des denrées de premier choix. Pour le même motif, il y a lieu d'interdire l'emploi des matières colorantes, même inoffensives. A ce propos, les chimistes suisses ont également émis le vœu de voir interdire la coloration artificielle du vin, du vinaigre d'alcool et de bois, de la bière, du café, du thé, du chocolat, des épices, des sucs de fruits et de certaines limonades.

Pour les denrées alimentaires dont on peut tolérer la coloration artificielle, il y a lieu d'interdire l'emploi de matières colo-

rantes renfermant de l'antimoine, du brome, du baryum, du plomb, du cadmium, du chrome, du mercure, du zinc et de l'étain. Dans les conserves de légumes, on peut tolérer 0 gr. 10 de cuivre par kilogr. On doit interdire l'emploi de la gomme-gutte et des colorants dits dérivés du goudron, qui ne sont pas compris dans la liste suivante :

A l'état de pureté, peuvent être employés à la coloration des denrées alimentaires : fuchsine (chlorhydrate de rosaniline); fuchsine acide (sel sodique du dérivé trisulfoné de la rosaniline); le rouge pur A (sel sodique d'un dérivé sulfoné du naphtolinazo-β-napthol); le ponceau (combinaison du disulfo-β-naphtol avec des dérivés azoïques du xylol et d'autres homologues supérieurs du benzol); l'éosine (sel potassique de tétraïodofluorescéine); la phloxine (sel sodique de la tétrabromdichlorofluorescéine); le bleu d'alizarine (dioxyantrachinonchinoline); le bleu d'aniline (chlorhydrate de triphényl-rosaniline); le bleu alcalin (sel sodique du dérivé sulfoné du bleu d'azodiphényle) et ses dérivés; le jaune de naphtol S (sel sodique du nitro-α-sulfonaphtol); le jaune acide C (sel sodique de l'amidoazodisulfobenzol); l'orange I (sel sodique de l'α-naphtol-sulfoazobenzol); le violet de méthyle (chlorhydrate de la penta et de l'héxaméthylpararosaniline); le vert de malachite (chlorhydrate de tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol). X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Trattato di chimica applicata alla igiene, bromatologia, clinica, medicina legale, par E. Giustiniani et G. Scognamiglio. — Le plan de cet ouvrage, dont la publication, commencée en novembre 1895, a lieu par fascicules d'environ 40 pages, doit comprendre trois volumes.

Dans le premier volume, les auteurs se sont proposé d'étudier la technique générale du laboratoire. Cette partie comprend dix chapitres, parmi lesquels nous trouvons, entre autres : 1° notions de physique technique, balance, densités, polarimètre, spectroscope, etc.; 2° notions de chimie technique, pulvérisation, filtration, solution, distillation, précipitation, etc.

Ces deux premiers chapitres ont seuls paru; la partie du premier volume à paraître comprendra : analyse qualitative des composés inorganiques ; méthode systématique pour la détermination des composés organiques ; analyse gravimétrique, volumétrique, électrolytique ; analyse organique élémentaire ; technique microscopique et bactériologique.

Le deuxième volume comprendra la chimie appliquée à l'hygiène et à la bromatologie.

L'air, l'eau, le sol, l'habitation, constituent la partie hygiène.

Dans la chimie bromatologique seront étudiés le lait, la viande, la farine, les huiles et graisses, le sucre, le miel et les substances analogues, le vin, le vinaigre, la bière, les alcools, les champignons, le thé, le café et le chocolat, les condiments, le tabac, les ustensiles divers, les onguents et cosmétiques, les tissus, l'essai des médicaments. Le sommaire des chapitres de ce deuxième volume nous promet une véritable encyclopédie d'hygiène alimentaire. Puisse le texte répondre à la table !

Le troisième volume est réservé aux applications de la chimie à la clinique et à la médecine légale.

Tous les produits de secrétions ou d'excrétions, normaux ou pathologiques, y seront longuement étudiés, ainsi que la toxicologie des poisons minéraux et organiques. De ce volume, quatre fascicules ont paru, traitant de l'urine normale et pathologique.

Il résulte de ce que je viens de dire que les auteurs de ce vaste traité de chimie appliquée ont entrepris un travail considérable, sur lequel il est difficile de porter à l'avance un jugement complet ; mais, étant données l'homogénéité, la méthode, la clarté et la précision des chapitres qu'il m'a été permis de lire attentivement, je ne puis que faire des vœux pour le prompt achèvement de l'ouvrage entier.

A. DOMERGUE.

Analyse chimique de l'eau, par A. DELECOEUILLERIE, 1 brochure de 74 pages. — Ce travail, qui a paru dans la *Revue pharmaceutique des Flandres*, est relatif à l'analyse des eaux en vue de déterminer si elles sont potables. Les méthodes y sont fort bien discutées et l'auteur indique les limites que l'on doit admettre pour la teneur des divers éléments minéraux et organiques dans les eaux destinées à l'alimentation.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

A CÉDER collection *complète* et *toute neuve* de l'ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE DE FRÉMY et DICTIONNAIRE DE WURTZ. — S'adresser à M. Ruckebusch, 14, rue Raspail, Saint-Ouen (Seine).

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **Chimiste** de 25 ans, ancien élève de l'École polytechnique de Zurich, connaissant le français, l'allemand et l'anglais, cherche un emploi en France, dans un laboratoire ou de préférence dans l'industrie. — Bonnes références. — Écrire au bureau du Journal.

Le Gérant : C. CRINON.

9825. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Procédé de séparation du nickel d'avec le cobalt, du nickel d'avec le fer et du cobalt d'avec l'aluminium;

Par M. E. PINÉRUA,
Professeur de chimie à l'Université de Valladolid.

En raison de l'extrême analogie que présentent le nickel et le cobalt dans leurs propriétés, leur séparation offre quelques difficultés.

Le procédé consistant dans l'emploi du nitrite potassique est très long et nécessite la présence d'une certaine proportion de cobalt (1) ; celui de Liebig, par le cyanure de potassium, le brome et un alcali, est très délicat. La méthode de Langier, qui consiste à précipiter le nickel et le cobalt à l'état d'oxalates, à dissoudre ceux-ci dans l'ammoniaque, et à laisser cette solution à l'air, a été abandonnée; la modification de Ganhe (2) au procédé Liebig (emploi du cyanure de potassium et de l'oxyde mercurique) est aussi très peu exacte. Le procédé plus récent de Knorre (3), basé sur la précipitation du cobalt par le nitroso-β-naphtol, qui ne précipite pas le nickel, est bon, mais nous croyons plus simple et plus rapide celui que nous employons ; il est fondé sur l'insolubilité du chlorure de nickel dans l'éther ordinaire saturé d'acide chlorhydrique, à basse température. L'action du gaz chlorhydrique, sur les oxydes métalliques et les sels, a été étudiée par Devray, Pechard, Ditte, Engel, Hanriot, Rothe, Smith et Meyer, Smith et Oberholtzer, Smith et Hibbs, Jannasch et Schmidt, Bir Mayer, J. A. Gooch et J. S. Havens, et beaucoup d'autres chimistes, mais nous croyons qu'il n'a encore été publié aucune méthode de séparation basée sur l'insolubilité des chlorures de nickel et d'alumine, et la grande solubilité du cobalt et du fer dans l'éther saturé d'acide chlorhydrique. Les chlorures hydratés de nickel et cobalt, nickel et fer, cobalt et aluminium, sont dissous dans très peu d'eau, et on ajoute à la solution 10 à 12 cc. d'acide chlorhydrique fumant et 10 cc. d'éther ordinaire, ou mieux d'éther anhydre. On agite et on fait passer dans la liqueur, jusqu'à saturation complète à basse température, un courant de gaz chlorhydrique obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure d'ammonium.

Le nickel est précipité à l'état de chlorure jaune, lourd et cristallisé, et le cobalt reste en solution ; la présence du fer com-

(1) Bleitmann, *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1875. XIV, p. 76.
(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1866. p. 75.
(3) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1893. p. 264.

munique au liquide une couleur bleu verdâtre ou jaune vert (fer et cobalt). Le précipité de chlorure de nickel est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'éther saturé de gaz chlorhydrique; le nickel est ensuite dosé par les méthodes ordinaires, à l'état de sulfate par exemple.

Le même procédé peut être employé pour la séparation de l'aluminium et du cobalt ; l'aluminium est précipité à l'état de chlorure insoluble ; on le recueille sur un filtre, et on le lave avec de l'éther saturé d'acide chlorhydrique ; le cobalt reste avec le fer en solution.

Pour la séparation du nickel et du fer, il faut laver un grand nombre de fois le chlorure de nickel avec l'éther, redissoudre et répéter l'opération, si cela est nécessaire.

La plupart des chlorures de nickel et de cobalt du commerce sont impurs ; nous avons observé différents phénomènes importants sous l'action de divers dissolvants, et nous sommes conduits à croire, comme les chimistes Krüs et Schmild, Remler, Winckler, de Koninck, etc., que le nickel et le cobalt ne sont pas sûrement connus à l'état pur et qu'ils contiennent peut-être certains éléments encore inconnus.

Distillation des mélanges très dilués d'alcool éthylique et d'eau. Application au dosage de solutions ne renfermant que 1/3,000 à 1/10,000 d'alcool ;

Par MM. NICLOUX et BAUDUER.

L'un de nous (1) a indiqué un procédé de dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/500 à 1/3,000. Nous rappellerons ce procédé en quelques lignes :

« Si, dans une solution très diluée d'alcool de 1/500 à 1/3,000, on ajoute une solution de bichromate de potasse à 19 grammes par litre, et 4 à 5 cc. de SO^4H^2 concentré et pur, l'alcool est oxydé, le bichromate passe à l'état de sel de chrome, cela proportionnellement à la quantité d'alcool renfermée dans la solution. Si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert bleuâtre, couleur du sulfate de sesquioxyde de chrome étendu. Si, au contraire, il est en très petit excès, elle est vert jaunâtre. La différence des deux teintes est très facile à apprécier. En opérant sur 5 cc. de la solution alcoolique à doser et avec une solution à 19 gr. par litre de bichromate de potasse cristallisé et pur, dont 1 cc. correspond à 1/1,000 de centimètre cube d'alcool absolu par centimètre cube de la solution à

(1) Nicloux. — Dosage de l'alcool éthylique dans des solutions très diluées, *Annales de Chim. analyt.*, décembre 1896, p. 445.

doser ou, ce qui revient au même, à 0.1 p. 100 en volume de cette même solution, le nombre n de centimètres cubes ou fractions de centimètre cube employés pour obtenir la coloration vert jaunâtre, qui caractérise un petit excès de bichromate, donnera immédiatement la teneur en alcool; ce sera $\frac{n}{1,000}$ ou 0,n p. 100.

« La recherche de la teinte vert-jaunâtre est facilitée par l'emploi de tubes témoins contenant des solutions types d'alcool à 1/500, 1/666, 1/1,000, 1/1,500, 1/2,000, 1/3,000; 50 cc. au maximum suffisent pour le dosage. »

On sait que, si l'on distille des mélanges d'alcool et d'eau, l'alcool étant dans des proportions pouvant être mesurées à l'alcoomètre, on considère comme contenant tout l'alcool, le premier tiers du liquide distillé. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de vérifier si des mélanges très dilués (1/500, 1/3,000) se comporteraient d'une façon identique. Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

Dans un ballon de 1 litre, on introduit 600 cc. de la solution diluée d'alcool (1/500, 1/3,000); on distille; on recueille une première fois 1/20 du liquide distillé, soit 30 cc. On reprend 600 cc.; on distille à nouveau; on recueille alors 2/20; on refait une troisième distillation; on prend 3/20, etc. *A priori*, il pourrait sembler plus simple de distiller 1/20 par 1/20 et de doser l'alcool dans les fractions successives; mais, l'alcool distillant rapidement, les dosages dans les fractions supérieures à 2/20 deviennent délicates et les causes d'erreurs s'ajoutent. Le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés est beaucoup plus long, mais en revanche présente toutes les garanties désirables. Les essais ont été faits sur les mélanges à 1/500, à 1/1,000, à 1/3,000, et les résultats en sont consignés dans le graphique de la page suivante.

L'examen des courbes montre :

1° Que la distillation de l'alcool est relativement rapide. Le premier vingtième du liquide distillé renferme 50 p. 100 environ de l'alcool total ;

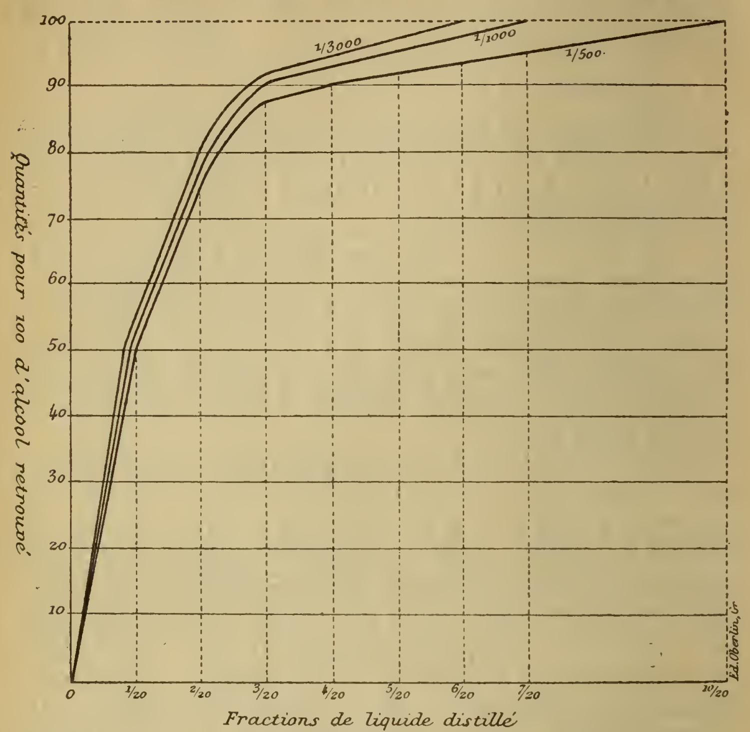
2° Que la quantité p. 100 de l'alcool total pour une fraction donnée est d'autant plus grande que le mélange est plus dilué;

3° Que, pour les mélanges à 1/500 et à 1/1,000, le tiers (fraction contenue entre 6/20 et 7/20) ne renferme pas tout l'alcool;

4° Que, pour le mélange à 1/3,000, on ne commet pas d'erreur sensible lorsqu'on considère l'alcool comme entièrement contenu dans le premier quart du liquide distillé.

Ces résultats ont pour conséquence immédiate le dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/3,000 à

1/10,000. — Deux essais ayant été faits sur les mélanges à 1/5,000 et à 1/10,000, une simple distillation au quart a, en effet, fourni les mélanges à 1/1,250 et à 1/2,500 dosés par le



procédé indiqué au commencement de cette note, donnant ainsi la totalité de l'alcool.

Remarque. — Le volume du ballon, par rapport au liquide distillé, dans les conditions d'expérience indiquées, ne paraît pas avoir d'influence sensible.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation du chlore et du brome. — MM. BAUBIGNY et RIVALS (*Comptes rendus* du 20 avril 1897, page 859). — Pour séparer les éléments halogénés, on a généralement recours à des méthodes basées sur l'action différente des agents oxydants sur leurs hydracides; les agents d'oxydation employés sont nombreux : bioxyde de plomb ou de manganèse, eau oxygénée, chromate, permanganate, persulfate d'ammoniaque, arséniates, etc. ; de tous ces oxydants, ceux qui sont solubles sont

préférables ; entre autres, le permanganate de potasse donne d'excellents résultats ; en agissant sur des sels alcalins halogénés, en solution neutre ou alcaline, il oxyde l'iode seul, pour le transformer en iodate, tandis que les bromures et les chlorures alcalins sont inaltérés, même à 100 degrés.

Mais si le permanganate est sans action sur les bromures et chlorures de potassium ou de sodium, il n'en est pas de même si l'on fait agir le permanganate à froid sur un mélange de chlorure et de bromure de cuivre ; dans ce cas, le chlorure de cuivre est le seul à n'être pas attaqué. Le phénomène d'oxydation n'est pas de même ordre que pour les iodures alcalins, mais il permet de séparer le brome et le chlore, car, dans un chlorure ou un bromure alcalin, l'addition de sulfate de cuivre neutre, en vertu de la loi des partages, détermine la formation de chlorure ou de bromure de cuivre ; si l'on ajoute ensuite du permanganate de potasse, le brome est déplacé, quand le mélange renferme du bromure.

Afin de rechercher si l'on obtenait des indications quantitatives exactes en procédant comme il est dit ci-dessus, les auteurs ont opéré sur des solutions titrées de chlorure et de bromure alcalin ; les quantités de sel ont varié, dans leurs expériences, de 0 gr. 120 à 0 gr. 400, et, pour ces poids, ils ont employé de 4 à 8 grammes de sulfate de cuivre pur ($Cu\,SO^4 + 5\,H^2O$) ; après avoir fait dissoudre ce dernier dans la solution de chlorure ou de bromure alcalin, ils ont ajouté de 0 gr. 35 à 0 gr. 40 de permanganate de potasse ; puis, la solution a été placée dans un vase à large surface et évaporée dans le vide, au-dessus de fragments de potasse ; le lendemain, le résidu sec a été repris par l'eau, et la solution a été traitée par l'acide sulfureux, de manière à réduire le bioxyde de manganèse et ce qui restait de permanganate de potasse ; la liqueur a été ensuite traitée par le nitrate d'argent en solution fortement nitrique, afin d'obvier à la réduction du nitrate par l'excès d'acide sulfureux. Le bromure ou le chlorure d'argent n'est recueilli qu'après refroidissement de la liqueur, car le chlorure d'argent est sensiblement soluble dans l'eau bouillante.

En opérant avec une quantité de bromure de potassium capable de donner 0 gr. 192 de bromure d'argent, MM. Baubigny et Rivals n'en ont trouvé que 0 gr. 0005, c'est-à-dire une quantité négligeable, ce qui prouve que le brome avait été complètement oxydé ; avec une quantité de chlorure de potassium capable de fournir 0 gr. 2922 de chlorure d'argent, ils en ont obtenu 0 gr. 2917.

En opérant sur un mélange d'une quantité de bromure alcalin susceptible de fournir 0 gr. 192 de bromure d'argent avec une

quantité de chlorure alcalin pouvant donner 0 gr. 5844 de chlorure d'argent, ils ont trouvé 0 gr. 5854 de sel d'argent, c'est-à-dire un poids sensiblement égal à celui du chlorure, qui est resté non oxydé. X. R.

Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. — MM. A. LÉVY et F. MARBOUTIN (*Comptes rendus* du 3 mai 1897, p. 959). — On sait que la méthode de M. Lévy, appliquée à l'observatoire de Montsouris, pour doser l'oxygène dissous dans l'eau, consiste à faire agir sur celui-ci un excès de protoxyde de fer et à titrer ensuite au moyen du permanganate la quantité d'oxyde ferreux qui n'a pas été oxydée. Or, les auteurs ont remarqué que, si l'on veut appliquer cette méthode à des eaux très chlorurées, telles que des eaux de mer, l'addition de permanganate produit un dégagement de chlore qui fausse le dosage.

Pour éviter cette cause d'erreur, les auteurs remplacent, pour les eaux très chlorurées, le permanganate par le bichromate de potasse, et décèlent la fin de la réaction par le procédé de la touche, au moyen du ferrocyanure de potassium.

Les auteurs ont constaté :

1° Que, pour une eau de source ou de rivière, le permanganate ou le bichromate donnent le même résultat, et ce résultat est exactement celui qu'on obtient en extrayant les gaz au moyen de la pompe à mercure.

2° Que l'oxygène dissous dans l'eau de mer est dosé très exactement, à l'aide du bichromate, malgré la quantité notable de chlorures et de sels magnésiens. Dans le cas d'eaux magnésiennes, au moment où l'on ajoute la potasse, on voit la magnésie se précipiter sous forme de cylindres plus ou moins allongés, affectant l'apparence de grains de riz. Ce précipité ne gêne nullement l'opération ; il suffit de retourner plusieurs fois la pipette qui renferme le liquide pour disséminer ce précipité dans la masse.

X. R.

Emploi de l'électrolyse pour les dosages effectués avec les liqueurs cuivriques. — M. LÉVY (*Bull. Assoc. des chim. de sucrerie et de distillerie*, avril 1897, p. 987). — La méthode proposée par l'auteur a pour but d'éviter la réduction par l'hydrogène de l'oxydule de cuivre dans le tube de Soxhlet et de remplacer ce mode opératoire par l'électrolyse.

On applique la méthode d'Allihn, telle qu'elle est décrite par cet auteur, mais on rassemble le précipité sur un petit entonnoir conique contenant de l'amiante. On lave à l'eau jusqu'à cessation de la réaction alcaline, puis on dissout le précipité à l'aide de quelques cc. d'une solution nitrique 1/2 normale

(31 gr. 5 par litre) que l'on verse goutte à goutte. On lave le filtre avec *de l'eau chaude*; on neutralise le liquide par l'*ammoniaque* jusqu'à coloration bleue, et on amène le volume à 200 cc. On prélève une quantité de ce liquide ne contenant pas plus de 125 milligr. de cuivre.

On porte le volume prélevé à 200 cc. environ ; on acidule par quelques gouttes d'AzO^3H, de manière à faire disparaître la teinte bleue, et on procède à l'électrolyse avec deux piles Bunsen montées zinc contre zinc, charbon contre charbon.

Si l'on possède une capsule de platine de 225 à 250 cc., ne pesant pas plus de 50 à 60 gr., on l'emploiera comme électrode négative en mettant le liquide à même ; l'électrode positive est alors un fil de platine enroulé en spirale.

Si l'on n'a pas de capsule de platine assez *grande* ou assez légère, on met le liquide dans une capsule de porcelaine ; l'électrode positive est encore une spirale de platine longeant la paroi de la capsule. L'électrode négative est une *lame* de platine contournée en *cône*, montée sur un fil de platine et suspendue au centre de la capsule.

L'électrolyse se termine en douze heures environ ; on constate, avec du ferrocyanure, que tout le cuivre est déposé. On décante le liquide avec une pipette, tout en laissant passer le courant ; on remet de l'eau dans la capsule ; on décante à nouveau et on lave ainsi plusieurs fois. Après avoir arrêté le courant, on lave à l'alcool, à l'éther, et l'on fait sécher sur SO^4H^2, ce qui est bien plus facile pour une capsule ouverte, où il n'y a qu'un dépôt poli, que pour un tube de Soxhlet rempli d'amiante.

Le poids de cuivre obtenu, multiplié par le rapport de 200 au volume de solution cuivrique prélevé pour l'électrolyse, donne le chiffre de cuivre réduit par la quantité de *sucre* sur laquelle on a opéré. On passe de cette quantité de cuivre au poids de sucre à l'aide de la table d'Allihn.

On peut procéder à une vérification du résultat en opérant de la manière suivante :

Les eaux de lavage du précipité de Cu^2O sont neutralisées par AzO^3H jusqu'à disparition de la teinte bleu céleste. On les amène à 200 cc. environ et on en prend un volume tel qu'il renferme une quantité de cuivre favorable à l'électrolyse.

On porte le volume prélevé à 200 cc. environ, et on électrolyse d'après le mode opératoire précédent.

Le poids de cuivre trouvé, multiplié par le rapport de 200 au volume d'eau de lavage prélevé, indique le poids de cuivre de la liqueur de Fehling primitive qui n'a pas été réduit par le sucre.

En retranchant ce poids du poids total de cuivre employé,

on a un nombre qui doit représenter la quantité de cuivre réduite par le sucre et qui doit, par conséquent, être identique au nombre trouvé directement.

Pour doser le cuivre dans la liqueur primitive, il suffit d'électrolyser 7 cc. 5 de la *liqueur de sulfate de cuivre*, qui sert de base à la liqueur d'Allihn. On les amène d'abord à 200 cc. et on les acidule par quelques gouttes d'AzO^3H.

En résumé, cette méthode est plus précise que celle de réduction par l'hydrogène et elle a l'avantage de permettre une vérification. X. R.

Recherche du jaune de naphtol *S* et des colorants analogues dans les vins blancs et liqueurs.— MM. A. d'AGUIAR et W. da SILVA (*Comptes rendus* du 3 mai 1897, p. 965). — Le jaune de naphtol *S*, le jaune diamant, le jaune brillant *S* sont à peine extraits en solution alcaline par l'alcool amylique, l'éther ordinaire et l'éther acétique. Les auteurs procèdent de la manière suivante : le vin, franchement acidulé par SO^4H^2, est agité avec l'alcool amylique, qui extrait tout le colorant dérivé de la houille et une partie de la matière colorante naturelle du vin ; on décante et on filtre le dissolvant, puis on l'agite avec un excès d'ammoniaque et on laisse déposer jusqu'à ce qu'il soit limpide.

Dans ces conditions, la matière colorante du vin est éliminée, et il reste en solution une quantité de colorant de la houille suffisante pour sa caractérisation. On agite la solution amylique avec de l'eau acidulée par SO^4H^2 ; on évapore en présence d'un brin de soie avec quelques gouttes d'ammoniaque.

La soie se colore nettement, et le résidu laissé par l'alcool amylique est soumis à l'action des réactifs. X. R.

Recherche et dosage des huiles minérales dans une huile d'olive dite industrielle.— M. Ch. BLAREZ (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, mars 1897, p. 70). — L'auteur a examiné une huile vendue comme huile d'olive industrielle, d'aspect trouble, d'odeur désagréable, d'une couleur vert sombre et présentant les caractères analytiques suivants :

Densité à 15 degrés : 0.9087 ; — solidification par l'azotate mercurique : ne se produit pas ; — indice d'iode : 69 ; — indice de saponification : 134 ; — acides libres en acide oléique : 10.90 p. 100.

Ces résultats anormaux s'écartent des caractères de l'huile d'olive pure ; la densité très faible indique l'addition d'huiles

minérales, qui ont donné un abondant résidu après saponification des huiles végétales.

Au lieu d'épuiser par le chloroforme le résidu savonneux desséché, l'auteur a opéré le dosage de la façon suivante : 10 cc. d'huile à essayer sont agités avec 10 cc. de SO^4H^2 pur, et, après vingt-quatre heures de repos, on remarque deux couches distinctes : l'une inférieure, brun foncé ; l'autre supérieure, blanche, formée par l'huile minérale ; l'épaisseur de cette dernière était de 2 cc. 5.

Un échantillon d'huile minérale jaune clair et sans reflet a donné, par le même traitement, une couche de 92 p. 100 non absorbé par SO^4H^2. Il devient alors facile de calculer la proportion d'huile minérale dans un mélange d'huiles végétales ou même animales. Il suffit de multiplier par 1.086 le nombre de dixièmes de cc. non absorbés par SO^4H^2.

L'huile ci-dessus contient donc $25 \times 1.086 = 27$ p. 100 environ d'huile minérale.

En calculant d'après l'indice de saponification, on trouve :

$(134 \times 100) : 192 = 69$ p. 100 d'huiles végétales, soit 31 p. 100 d'huile minérale.

La recherche de l'acide arachidique du coton et du sésame a donné des résultats négatifs. X. R.

Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive. — M. Ch. BLAREZ (*Bull. Soc. pharmacie de Bordeaux*, avril 1897, p. 105). — La recherche de certaines falsifications de l'huile d'olive est devenue facile, notamment celle de l'huile de *sésame* par HCl sucré, ou celle de l'huile de *coton* par le réactif argentique ; mais la caractérisation de l'huile d'*arachide* est encore un problème délicat. Cependant la composition de l'huile d'arachide diffère de celle de l'huile d'olive ; elle renferme environ 5 p. 100 d'acide arachidique, insoluble dans l'alcool, contrairement aux autres acides gras. La présence de l'huile d'arachide est donc révélée quand on peut caractériser l'acide arachidique, et en dosant ce dernier, on peut doser l'huile d'arachide contenue dans le mélange.

Tous les auteurs recommandent d'effectuer cette recherche par le procédé Renard, mais cette méthode rigoureuse est trop longue et trop méticuleuse. La méthode de M. Blarez repose, comme beaucoup d'autres, sur l'insolubilité dans l'alcool fort et froid, surtout en présence d'un excès de potasse, des savons potassiques faits avec l'huile d'arachide, savons qui renferment de l'arachidate de potasse. L'originalité de son procédé consiste dans le mode opératoire spécial ; l'appareil employé est un

simple tube à essai de 15 à 18 centim. de longueur, surmonté d'un long tube de verre destiné à servir de réfrigérant.

On verse dans le tube à essai 1 cc. d'huile à essayer; on ajoute 15 cc. d'alcool pur à 90° renfermant 4 à 5 p. 100 de potasse pure, et on l'adapte au tube réfrigérant. On chauffe modérément, en entretenant une légère ébullition pendant vingt minutes environ. L'huile se saponifie rapidement, tandis que les vapeurs d'alcool condensées retombent dans le tube à essai. On enlève ensuite le réfrigérant et on abandonne la solution alcoolique dans un endroit frais.

Dans le cas d'huile d'arachide pure, le contenu du tube est pris en peu de temps en masse savonneuse et assez dure.

Avec l'huile d'olive pure, le contenu du tube reste limpide, même après soixante-douze heures de repos. Dans un mélange d'arachide et d'olive, il y a toujours un dépôt floconneux au milieu duquel on peut distinguer des cristaux d'arachidate de potasse.

Des mélanges d'huile d'arachide pure et d'huile d'olive pure ont donné les résultats suivants :

1° *Huile d'arachide à* 50 *p.* 100. — Après vingt-quatre heures, il s'est formé dans le tube un dépôt de flocons cristallins occupant environ les 4/5 de la hauteur totale. Ce dépôt se maintient sans augmenter de volume huit à dix jours.

2° *Arachide à* 25 *p.* 100. — Même résultat ; mais, après vingt-quatre heures, le dépôt n'occupe que les 2/5 de la hauteur totale du liquide.

3° *Arachide à* 10-12 *p.* 100. — Après vingt-quatre heures, la hauteur du dépôt est du cinquième de la hauteur totale.

4° *Arachide à* 5 *p.* 100. — Un dépôt de flocons cristallins, occupant la partie semi-sphérique du tube, a lieu après trois ou quatre jours, lorsque la température ambiante est inférieure à 10 degrés ; pour une température supérieure, la formation des cristaux n'a pas lieu.

Dans ce dernier cas, on peut produire la formation des cristaux après vingt-quatre heures, en opérant sur 1 cc. 5 d'huile au lieu de 1 cc., la quantité d'alcool potassique restant la même.

Pour doser l'huile d'arachide dans un mélange, on fait un premier essai destiné à donner une approximation ; puis, on refait une seconde opération comparativement avec un mélange synthétiquement obtenu. Après vingt-quatre ou quarante-huit heures, on compare la hauteur des dépôts, qui sont proportionnels à la teneur en huile d'arachide. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du soufre dans les pyrites et les blendes. — M. NOAILLON (*Bull. Assoc. belge des chim.*, mars 1897, p. 443). — L'auteur fait remarquer que, lorsqu'on oxyde la pyrite par voie humide, il se produit SO^4H^2 dont les 3/4 restent combinés au fer, mais dont 1/4 reste à l'état libre lorsque la pyrite présente la formule FeS^2. Or, si l'on évapore à sec au bain de sable, on peut facilement perdre une partie de l'acide libre. En chauffant à 200 degrés le produit de l'attaque d'une pyrite, il est facile de constater que la perte d'acide, d'abord très rapide, se ralentit au bout d'un certain temps et s'arrête complètement lorsque le résidu ne contient plus que $Fe^2\,3\,(SO^4)$. Il suffit donc, pour empêcher les pertes d'acide et pouvoir évaporer à 200 degrés, de saturer l'acide par une base. En pratique, on fait l'attaque par AzO^3H et du chlorate de soude ; ce dernier sel fournissant la base nécessaire à la saturation.

Mode opératoire. — On pèse 1 gr. 50 de pyrite porphyrisée, qu'on attaque par 10 cc. de solution de chlorate de soude à 30 p. 100 et 10 cc. d'AzO^3H. En plongeant le matras dans l'eau, pour éviter l'échauffement, l'oxydation est complète en une demi-heure, sans séparation de soufre et presque sans dégagement gazeux. On chasse AzO^3H par deux évaporations successives à 200 degrés avec HCl ; on reprend par une petite quantité d'HCl ; on dilue ; on précipite le fer par un excès d'ammoniaque ; on amène le liquide refroidi au volume de 600 cc. On prend 200 cc. du liquide filtré (correspondant à 0 gr. 5 de pyrite), qu'on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque, puis qu'on acidifie et qu'on précipite par le chlorure de baryum.

L'oxydation de la blende pure se fait sans production d'acide libre, mais, comme les blendes commerciales renferment souvent de la pyrite, il est préférable de les attaquer comme ci-dessus.

X. R.

Simplification de la méthode de Schweitzer-Lungwitz pour le dosage de la potasse. — M. A. MAYER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 159). — La méthode recommandée par Schweitzer pour les superphosphates (précipitation de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, etc., par une solution d'oxalate de baryum) est peu utilisable à cause de la faible solubilité de ce sel, qui oblige à opérer sur de très grandes quantités de liquide. Une légère modification de ce procédé peut cependant fournir de bons résultats ; elle consiste à employer, au lieu d'oxalate de baryte, deux solutions exactement équivalentes, l'une de chlorure de baryum, l'autre d'acide oxalique.

Le mode opératoire est le suivant : 20 grammes de matière sont épuisés par l'eau bouillante pendant une demi-heure. On complète à 500 cc. ; on filtre, et à 50 cc. du filtrat on ajoute un excès de solution N/10 de chlorure de baryum, puis une quantité correspondante d'acide oxalique N/10. On fait ensuite bouillir pendant vingt minutes ; on rend alcalin par l'ammoniaque, et, après refroidissement, on complète le volume à 100 cc. On filtre ; on prélève 50 cc., qu'on évapore à sec dans une capsule de platine, et sur le résidu on dose la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium. C. F.

Dosage de la potasse par la méthode Lindo-Gladding. — M. H. W. WILEY (*Methods of Analysis of U. S. of Agriculture*, 1895, p. 22). — *Préparation des réactifs.* — 1° Solution de chlorure d'ammonium : 100 gr. de chlorure d'ammonium dans 500 cc. d'eau ; on ajoute 5 à 10 gr. de chloroplatinate de potassium pulvérisé et on agite de temps en temps pendant six à huit heures. On laisse reposer et on filtre ; 2° Solution de chlorure de platine, contenant 1 gr. de platine par 10 cc.

Pour les sels de potasse et les engrais mixtes, on fait bouillir 10 gr. de l'échantillon pendant une demi-heure avec 300 cc. d'eau. Excepté dans le cas du chlorure de potassium, on ajoute à la solution chaude un léger excès d'ammoniaque et une quantité suffisante d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. On refroidit ; on complète ; on mélange et on filtre.

Pour les composés organiques, tels que : tiges de tabac, tourteaux de coton, etc., on sature 10 gr. avec SO^4H^2 et on calcine à la moufle, au rouge sombre.

Mode opératoire. — 1° Dans les engrais mixtes, on évapore 50 cc. de la solution, presque à sec ; on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau ; on évapore à sec et on calcine de manière à obtenir des cendres blanches. Le résidu est dissous dans l'eau chaude acidifiée avec quelques gouttes d'HCl, et la solution est diluée de telle sorte que le chlorure de platine qu'on ajoute ne produise aucune précipitation immédiate. Cette solution est évaporée jusqu'à consistance de pâte dans une petite capsule, puis on ajoute de l'alcool à 80 p. 100. Le précipité est soigneusement lavé avec de l'alcool par décantation, puis sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide passe incolore. On fait passer, à ce moment, sur le filtre, 10 cc. de la solution du sel d'ammonium, qui entraînent la totalité des impuretés et sont rejetés ; on répète cette opération sur le filtre à cinq ou six reprises successives ; le filtre est alors lavé avec de l'alcool à 80 p. 100, séché et pesé.

2° Dans le chlorure de potassium, une partie aliquote de la solution contenant 0 gr. 5 de l'échantillon est diluée de façon que

l'addition de 10 cc. de chlorure de platine ne donne aucun précipité immédiat, puis évaporée après addition de quelques gouttes d'HCl et lavée comme précédemment.

3o Dans le sulfate de potasse, la kaïnite, etc., on prélève 25 cc. de la solution, auxquels on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau ; on évapore à siccité et on calcine. On dissout le résidu dans l'eau et on ajoute quelques gouttes d'HCl et enfin 15 cc. de solution de chlorure de platine. Dans l'analyse des sulfates de potasse haut-titre et de la kaïnite, on complète la solution à 500 comme ci-dessus, mais on omet la précipitation, l'évaporation, etc. On prend donc une partie aliquote égale à 0 gr. 5 de la substance, diluée toujours de la façon indiquée et on ajoute 15 cc. de solution platinique. On procède à l'évaporation, à la digestion comme plus haut. On lave à plusieurs reprises avec la solution de chlorure d'ammonium, 25 cc. chaque fois, pour enlever les sulfates et les chlorures. On termine comme il a été déjà indiqué. P. T.

Dosage de la potasse et de l'acide phosphorique dans les fourrages, céréales, etc. — M. W. WILEY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 320). — Cette méthode, employée au laboratoire du Ministère de l'agriculture des Etats-Unis, est une modification de celle de Lindo-Gladding.

On calcine 8 gr. de la substance, de manière à obtenir des cendres presque blanches. On les reprend par l'eau et on fait passer la solution dans un vase jaugé de 200 cc. ; on ajoute 5 cc. d'H Cl concentré, et on fait bouillir de cinq à dix minutes. On ajoute un peu de perchlorure de fer, puis 10 cc. d'ammoniaque, et enfin, 5 à 10 cc. de solution à 20 p. 100 de carbonate d'ammonium. On chauffe au bain-marie pendant une heure, puis on laisse reposer pendant une nuit. On complète le volume à 200 cc. avec de l'eau, et on agite, puis on filtre. Le filtre est séché et introduit dans le vase jaugé. On ajoute AzO^3H dilué, et on fait digérer. On complète ensuite le volume et on prend une partie aliquote pour la détermination de l'acide phosphorique.

On prélève ensuite 50 cc. du filtrat contenant la potasse, équivalant à 2 gr. du produit, et on les introduit dans une capsule de platine ; on couvre cette dernière, et on évapore à sec au bain-marie.

On chauffe ensuite sur une petite flamme de gaz pour chasser la totalité du chlorure d'ammonium ; on laisse refroidir et on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, puis on chauffe jusqu'à disparition de fumées blanches de SO^4H^2.

Cette calcination a lieu comme à l'ordinaire, le fond de la capsule étant d'abord porté au rouge sombre, puis les parois elles-

mêmes. Il faut chasser la totalité de l'ammoniaque à l'état de chlorure, car, sous forme de sulfate, il se produit des décrépitations assez violentes. On laisse ensuite refroidir; on ajoute 2 gouttes d'HCl concentré, puis 50 à 75 cc. d'eau. On ajoute ensuite une quantité de chlorure de platine équivalant à 0 gr. 150 de platine métallique, pour les produits ne contenant pas plus de 4 p. 100 de potasse. On évapore au bain-marie et on reprend par l'alcool à 80°. On filtre sur un creuset de Gooch, en entraînant le moins possible de chloroplatinate. On lave à l'alcool, en décantant dans le creuset de Gooch. On recouvre le précipité contenu dans la capsule avec une certaine quantité de la solution demi-saturée de chlorure d'ammonium prescrite dans la méthode officielle pour le dosage de la potasse, et on agite. On décante et on lave à cinq reprises successives avec la solution de chlorure d'ammonium, en décantant chaque fois. On lave finalement le creuset à l'alcool à 80 p. 100 et on passe la totalité du précipité dans le creuset, puis on remplit ce dernier deux fois avec de l'alcool. On sèche pendant une heure à 100 degrés, et on pèse.

On verse ensuite environ 150 cc. d'eau bouillante à travers le creuset. Si le chloroplatinate de potassium n'est pas entièrement dissous, on fait bouillir le filtrat et on le passe à nouveau sur le creuset. On sèche le creuset à l'étuve, à 110 degrés, pendant environ deux heures et, après refroidissement, on le pèse. La différence entre les deux pesées correspond au poids du chloroplatinate de potassium. P. T.

Recherche des arachides dans le chocolat. — M. BILTERYST (*Bull. Assoc. belge des chim.*, mars 1897, p. 447). — L'auteur signale l'emploi des arachides, ainsi que des tourteaux d'arachides décortiqués, dans la fabrication du chocolat. Il indique le moyen d'en effectuer la recherche.

Celle-ci comprend un examen microscopique et un examen chimique.

Examen microscopique. — On débarrasse le chocolat de la matière grasse et du sucre, puis on l'examine dans l'eau et dans la glycérine. On distingue ainsi un amidon particulier, plus volumineux que celui du cacao et présentant un noyau central. On fait ensuite macérer pendant vingt-quatre heures le chocolat débarrassé de la graisse et du sucre dans une solution renfermant 50 gr. d'hydrate de chloral et 40 gr. d'eau. On peut distinguer alors au microscope des cellules à sculptures internes très prononcées, formant un carrelage des plus typiques.

Examen chimique. — Celui-ci vient corroborer le précédent. Il comporte l'étude des caractères de la matière grasse et le dosage des matières albuminoïdes.

On extrait, au moyen du tétrachlorure de carbone, la matière grasse de 50 gr. de chocolat et on détermine son indice de réfraction à l'oléoréfractomètre de F. Jean et Amagat. L'indice du beurre de cacao étant — 19°, celui de l'huile d'arachides est de + 3° ; la différence entre les deux indices est, par conséquent, assez notable pour que cet essai puisse donner d'utiles indications. L'auteur a trouvé un indice de — 18° pour la matière grasse extraite d'un chocolat contenant 5 p. 100 d'arachides et — 7° pour un chocolat en contenant 50 p. 100.

L'examen de la matière grasse ne peut être concluant que pour la recherche des arachides, et ne peut servir pour caractériser les tourteaux. Dans ce dernier cas, le dosage des matières albuminoïdes est concluant.

En effet, tandis que le chocolat ne renferme que 9 p. 100 environ de matières albuminoïdes (le cacao en contenant 18 p. 100), les arachides en renferment 20 p. 100 environ et les tourteaux d'arachides de 45 à 47 p. 100.

Le dosage s'effectue par la méthode de Kjeldahl. X. R.

Dosage de la caféine dans le thé. — M. C. KELLER (*Berichte pharm. Gesellschaft,* 1897, p. 105). — L'auteur recommande la méthode suivante comme simple, pratique et fournissant des résultats exacts. Dans un entonnoir à séparation, à large col, on place 6 gr. de feuilles de thé sèches ; on humecte avec 120 gr. de chloroforme ; puis, après quelques minutes, quand le chloroforme a pénétré dans l'intérieur des feuilles, on ajoute 6 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100. On agite fortement le mélange pendant une demi-heure. On abandonne trois à six heures au repos, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue complètement claire. On filtre alors 10 gr. de la solution chloroformique sur un filtre humecté de chloroforme ; on recueille le filtrat dans un petit ballon taré et on distille en chauffant au bain-marie. On reprend le résidu par 3 ou 4 cc. d'alcool absolu ; on évapore à nouveau, puis on reprend encore par un mélange de 3 cc. d'alcool et 7 cc. d'eau. La caféine, à la température du bain-marie, se dissout facilement, et on filtre, pour séparer la chlorophylle insoluble, sur un très petit filtre préalablement humecté ; on lave le ballon et l'entonnoir avec 10 cc. d'eau et on évapore le filtrat recueilli dans une petite capsule tarée ; le résidu, constitué par la caféine pure, est pesé. C. F.

Dosage volumétrique de la caféine. — MM. J. KNOX et A. PRESCOTT (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 68). — Cette méthode est basée sur l'emploi du réactif de Wagner.

Gomberg a démontré (1) qu'une solution aqueuse de caféine, n'en contenant même que 1/8,000e, est précipitée totalement par le réactif de Wagner en présence d'un acide minéral, et que le précipité formé, $C^8H^{10}Az^4O^2.HI.I^4$, a une composition constante.

Le mode opératoire employé est le suivant : la caféine à doser est dissoute dans l'eau acidulée par SO^4H^2, ou plutôt HCl, sans excès, et amenée à un volume déterminé. La liqueur doit renfermer environ 1 p. 100 d'acide libre. On ajoute ensuite, à l'aide d'une burette, 10 cc. par 10 cc., le réactif de Wagner, en agitant après chaque addition et laissant reposer. Quand le liquide surnageant est coloré en rouge vineux, il y a un excès de solution d'iode.

On note le volume total du liquide, ainsi que le volume de solution de Wagner ajouté. Après cinq minutes de repos, le periodure de caféine est filtré sur l'amiante desséchée. On prend la totalité ou une partie aliquote du filtrat et on titre l'excès d'iode à l'aide d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude : 1 cc. de la solution de Wagner correspond à 0.00485 de caféine.

P. T.

Analyse de la noix de kola.— MM. J. KNOX et A. PRESCOTT (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 63). — *Préparation de l'échantillon.* — On coupe une quantité suffisante de noix fraîches, en tranches minces, qu'on laisse tomber dans l'alcool bouillant. Ce dernier détruit le ferment oxydant et dessèche rapidement le produit. On enlève les tranches après quelques instants d'ébullition et on les laisse se dessécher spontanément sur des plaques de verre. On distille la solution alcoolique sous pression réduite, jusqu'à consistance sirupeuse, et on la verse sur les tranches desséchées, en rinçant le vase avec de petites portions d'alcool. Quand le tout est sec, on le pulvérise finement dans un mortier et on l'enferme dans un vase sec et bien bouché.

Dosage des alcaloïdes libres. — On pèse 5 gr. de l'échantillon qu'on introduit dans un tube à extraction de Soxhlet, et on traite pendant six heures par le chloroforme, jusqu'à épuisement complet. On évapore le chloroforme, et on ajoute au résidu 30 cc. d'HCl chaud à 1 p. 100. On filtre pour enlever les matières grasses ; on rince le vase plusieurs fois à l'eau chaude, de même que le filtre. On a ainsi 70 à 75 cc. de filtrat. On concentre dans une capsule, au bain-marie, jusqu'à 10 à 15 cc. On passe dans un tube gradué. On complète le volume, dans le tube, à 30 cc., après refroidissement. On ajoute 30 cc. de réactif

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 200.

Wagner et on agite. On filtre sur l'asbeste, après cinq minutes de repos, et on titre à l'hyposulfite.

Tous les alcaloïdes libres (caféine et théobromine) sont ainsi dosés et calculés en caféine.

Dosage des alcaloïdes combinés. — Après l'extraction par le chloroforme, on épuise le résidu par l'alcool à 90 p. 100. Deux ou trois heures sont, en général, suffisantes. La solution alcoolique peut être traitée suivant l'un des procédés ci-après :

1° On évapore la solution à siccité dans une capsule tarée et on pèse. On prélève 0 gr. 2 à 0 gr. 3, sur lesquels on dose l'azote. Cet azote correspond entièrement aux alcaloïdes, car l'azote protéique n'est pas extrait par l'alcool concentré. Connaissant l'azote, on en déduit la quantité correspondante de caféine.

2° A la solution alcoolique chaude, on ajoute un excès d'hydrate de plomb récemment précipité, et on fait digérer au bain-marie pendant quelques minutes, jusqu'à décoloration de la liqueur surnageante. On passe dans une capsule de porcelaine; on lave le vase à l'alcool chaud; on mélange avec du sable blanc; on évapore le mélange à siccité, et on introduit dans l'appareil à extraction. On épuise au chloroforme pendant trois ou quatre heures, et on dose la caféine volumétriquement, comme précédemment.

La noix de kola fraîche contient de 0.48 à 0.58 p. 100 d'alcaloïdes libres et 0.69 à 1.02 d'alcaloïdes combinés.

La noix de kola desséchée contient de 1.12 à 1.23 p. 100 d'alcaloïdes libres et 1.62 à 2.08 d'alcaloïdes combinés.

Dosage des glucosides. — Dans les travaux sur la kola, on fait de fréquentes mentions d'un glucoside extrêmement instable (kolanine) qui, sous l'influence de la chaleur, de l'humidité, des acides dilués, du ferment de la kola ou de la diastase, se décompose en caféine, glucose et rouge de kola.

Le procédé de dosage de la kolanine, employé par les auteurs, est celui de Hilger. Le produit est épuisé par l'alcool; l'extrait est évaporé à siccité, et le résidu lavé à l'eau. La partie insoluble est dissoute dans une solution alcaline faible, additionnée ensuite d'un acide minéral dilué en léger excès, qui précipite la kolanine. Cette dernière est filtrée, lavée et séchée. C'est une poudre amorphe, rouge brun, donnant 0.9 p. 100 de cendres.

On peut aussi employer le procédé suivant, qui consiste à dissoudre dans l'alcool concentré la partie de l'extrait alcoolique insoluble dans l'eau et à précipiter la kolanine, par addition de 3 volumes d'éther. Le précipité est filtré, lavé à l'éther et desséché sur SO^4H^2. Ce produit est, d'après les auteurs, un mélange de tannates, de caféine et de théobromine.

Dosage de la théobromine. — Cet alcaloïde est en si petite

proportion qu'il est ordinairement compté comme caféine. Les auteurs emploient, pour le dosage de cet alcaloïde, la méthode de Kunze légèrement modifiée.

Les alcaloïdes mélangés obtenus sont purifiés par double cristallisation dans l'eau, afin d'éliminer les traces de tannin et de matières colorantes. Après purification et dessiccation à 100 degrés, 0 gr. 5 d'alcaloïdes sont dissous dans 25 cc. d'eau; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et 5 cc. de solution de nitrate d'argent; puis, le liquide est chauffé au bain-marie, jusqu'à entière expulsion de l'ammoniaque. Le sel d'argent et de théobromine précipité est recueilli sur un filtre d'amiante et lavé soigneusement à l'eau chaude. On passe ensuite sur le précipité de l'HCl chaud et dilué; puis, on lave finalement à l'eau chaude, pour enlever toute trace d'HCl. Le chlorure d'argent restant sur le filtre est lavé successivement à l'alcool et à l'éther, séché pendant vingt minutes à 85—100 degrés et pesé. D'après le poids du chlorure d'argent obtenu, on calcule la quantité de théobromine $C^7H^8Az^4O^2$.

La proportion de théobromine est de 1.48 p. 100 des alcaloïdes libres et de 1.51 p. 100 des alcaloïdes combinés.

Point de fusion des alcaloïdes. — Après purification répétée, les alcaloïdes libres ou combinés donnent le même point de fusion, 225-227 degrés, qui est celui de la caféine pure.

Dosage du tannin. — La méthode suivie est celle d'Allen. Le produit est épuisé avec l'alcool à 90 p. 100. La solution alcoolique est distillée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, et l'extrait est lavé avec l'eau froide. On décante ou on filtre, et la solution colorée en rouge vineux est soumise à des précipitations fractionnées avec l'acétate ou l'hydrate de plomb, les premières et les dernières portions de tannate de plomb étant rejetées. Le tannate de plomb est bien lavé, mis en suspension dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, la solution alcoolique de tannin est distillée dans le vide à consistance sirupeuse, et l'évaporation est terminée dans le vide sur SO^4H^2.

Le tannin ainsi obtenu est rouge clair ou rouge brun, avec un goût astringent et faiblement acide, et possédant tous les caractères des autres tannins. C'est un glucoside donnant, par les acides minéraux, un corps brunâtre, se dédoublant lui-même en glucose, et donnant une osazone avec la phénylhydrazine.

Le tannin combiné avec la caféine est séparé au moyen de l'hydrate de plomb, selon le procédé décrit ci-dessus.

P. T.

Recherche de la margarine dans les beurres. — M. H. BREMER (*Pharmaceutische Wochenschrift*, 1897, p. 151). — Lorsque l'huile de sésame est employée pour la fabrication de la margarine, ce qui est fréquent, au dire de l'auteur, il est facile de la caractériser par sa réaction colorée.

L'auteur opère pour cela de la manière suivante : on mélange, en refroidissant, 50 cc. d'alcool et 50 cc. de SO^4H^2 concentré, et après refroidissement complet, on ajoute 10 gouttes de furfurol. Ce réactif est très propre à caractériser la résine de l'huile de sésame en présence de matières albuminoïdes. On en dépose 1 goutte avec un agitateur sur un peu de beurre, et on malaxe avec l'extrémité de la baguette de verre. Si la couleur jaune ne se modifie pas, ou si elle passe seulement au gris-brun, le beurre est naturel. Lorsqu'au contraire, il se forme, en une ou deux minutes, à la place où l'on a déposé la goutte, une coloration rouge cerise, on est en présence de margarine ou de beurre qui en est additionné (on peut reconnaître ainsi 5 p. 100 de margarine).

C. F.

Recherche de la margarine dans le fromage. — M. H. BREMER (*Forschungsber, Lebeusmittel, Hyg. forens chemie Pharmakognosie*, 1897, p. 51). — L'addition de margarine à un fromage est fort importante à connaître pour l'appréciation de sa qualité. Pour les fromages durs, l'extraction de la matière grasse se fait simplement en chauffant à 80 degrés environ ; dans ces conditions, la matière grasse exsude sur les parois du fromage et peut facilement être recueillie. Un autre procédé de séparation consiste à broyer le fromage avec le double de son poids d'eau à 20-30 degrés, ou, dans le cas de fromages très avancés en maturité, avec de l'eau acidifiée par SO^4H^2. La graisse monte à la surface du liquide, tandis que les albuminoïdes restent en suspension, ce qui permet de les séparer par une simple décantation.

Dans le cas où un fromage a été additionné de margarine, la matière grasse séparée ne possède pas le même indice d'iode que pour un fromage pur. Dans le premier cas, l'indice d'iode est de 109 à 110 ; dans le second, il n'est jamais supérieur à 95.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales, de CHEVALIER et BAUDRIMONT, septième édition, par le Dr HÉRET, tome second (Musc à Z), 1 volume de 774 pages avec 129 figures ; Asselin et Houzeau, éditeurs. *Prix : 40 francs* l'ouvrage complet. — Nous n'avons

pas à faire l'éloge de l'œuvre qu'avait entreprise Chevalier, que Baudrimont a continuée et que M. Héret vient de rajeunir pour la mettre au niveau des progrès actuels de la science. Nos confrères savent par expérience combien de services ce dictionnaire peut leur rendre et nous sommes persuadé qu'ils s'empresseront d'introduire dans leur bibliothèque un ouvrage qui est pour eux une source féconde de renseignements. C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 8 décembre 1896 au 1er février 1897 (1).

262.298. — 18 décembre 1896. — **Moison.** — Transformation du chlorure de calcium en acide chlorhydrique et en chaux.

262.480. — 23 décembre 1896. — **Havemann.** — Procédé de fabrication de l'oxyde d'antimoine.

262.503. — 24 décembre 1896. — **De Gatschkowski.** — Nouvel acide dit : acide sulfoborique.

262.558. — 26 décembre 1896. — **Foerster.** — Procédé de fabrication d'un nouveau sel à base de potasse et de manganèse, dit : acerdol.

262.634. — 29 décembre 1896. — **Société Electric Rectifying and Refining Co.** — Procédé et appareil pour l'obtention de l'ozone.

262.851. — 6 janvier 1897. — **Fairley.** — Perfectionnements dans la fabrication et l'épuration de l'azotate d'ammoniaque.

262.949. — 11 janvier 1897. — **Martin.** — Perfectionnements dans la production du cyanure de potassium.

262.965. — 11 janvier 1897. — **Ansorgue.** — Nouveau procédé pour préparer l'amidon.

263.036. — 13 janvier 1897. — **Roos.** — Procédé d'obtention du sulfate de cuivre.

263.253. — 20 janvier 1897. — **Claus de Baranoff et Hildt.** — Procédé perfectionné pour l'extraction du soufre du sulfate de chaux.

263.258. — 20 janvier 1897. — **Kolbe.** — Procédé de fabrication d'éthers alkylés de l'acide o-sulfamine benzoïque et acide anhydro-o-sulfamine benzoïque.

263.468. — 27 janvier 1897. — **Etard.** — Préparation industrielle de l'oxygène et de l'azote.

263.623. — 1er février 1897. — **Melmer.** — Procédé perfectionné pour la production de l'ammoniaque.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **Chimiste** de 25 ans, ancien élève de l'École polytechnique de Zurich, connaissant le français, l'allemand et l'anglais, cherche un emploi en France, dans un laboratoire ou de préférence dans l'industrie. — Bonnes références. — Écrire au bureau du Journal.

Le Gérant : C. CRINON.

9906. — Paris. Impr. Éd. Durut, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage colorimétrique des alcools amylique et isobutylique ;

Par M. X. ROCQUES.

Nous avons décrit précédemment (1) la méthode que nous employons pour doser les alcools supérieurs dans les alcools et eaux-de-vie. Dans ce dosage, on se sert, comme étalon colorimétrique, d'une solution diluée d'alcool isobutylique pur dans l'alcool éthylique, et on exprime les résultats obtenus en alcool isobutylique. Cet étalon a été successivement adopté par le Laboratoire municipal de Paris et par les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des alcools. Néanmoins, il convient de ne pas oublier que c'est simplement là un usage et qu'il serait plus logique d'exprimer les résultats en alcool amylique. C'est, en effet, cet alcool supérieur qui domine dans les eaux-de-vie. Si l'on prend la moyenne des résultats analytiques très complets que Morin et Ordonneau ont publiés sur les eaux-de-vie de vin, on trouve qu'il existe, dans ces eaux-de-vie, 95 parties d'alcool amylique contre 5 parties seulement d'alcool isobutylique. L'alcool amylique est également dominant dans les huiles essentielles ou fusel extraites des flegmes de pommes de terre et de grains.

Il est donc intéressant de comparer les résultats que donnent, dans les mêmes conditions, les alcools amylique et isobutylique. Nous avons fait porter nos essais sur des alcools provenant de la fermentation, c'est-à-dire des isoalcools de fermentation, qui ont été soigneusement purifiés par des distillations fractionnées.

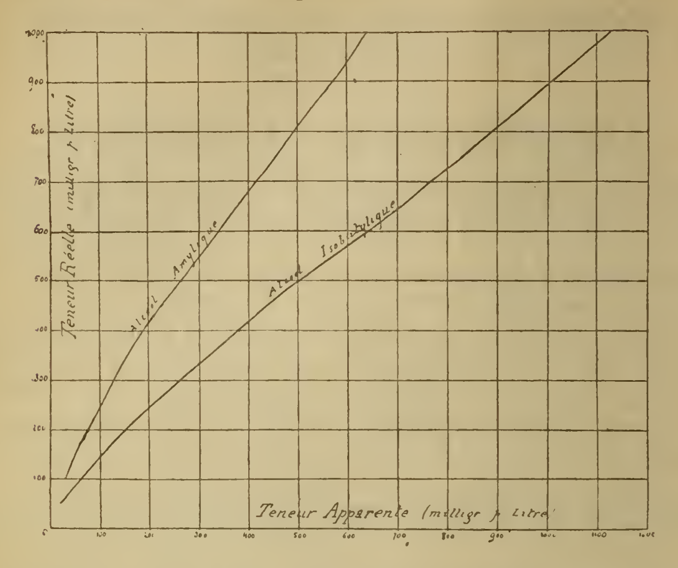
Nous avons fait des solutions de ces alcools dans l'alcool éthylique pur au titre de 66°7, et nous avons comparé les colorations qu'ils nous ont données, en faisant agir à chaud sur eux l'acide sulfurique pur.

Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau graphique suivant. Ces résultats sont rapportés au litre d'alcool à 50° : nous rappelons, en effet, que, la solution d'alcool supérieur à doser étant ramenée à 50°, on en distille les 3/4, ce qui donne une nouvelle solution à 66°7, sur laquelle on fait l'essai colorimétrique. La solution type d'alcool isobutylique à 0 gr. 667 par litre d'alcool à 66°7 correspond donc à la liqueur type du Laboratoire municipal, qui contient 0 gr. 500 d'alcool isobutylique par litre d'alcool à 50°.

On voit, à l'inspection de ces courbes, que, à quantité d'alcools supérieurs égale, la coloration produite par l'alcool amylique

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 141.

est moindre que celle produite par l'alcool isobutylique. Le rapport moyen des deux intensités colorimétriques est de 6/10 dans les limites ordinaires de l'expérience.



En prenant comme type l'alcool isobutylique, on trouve donc, pour les alcools supérieurs, des chiffres inférieurs à la réalité. C'est ainsi qu'une eau-de-vie de vin à 50°, renfermant en moyenne 1 gr. par litre d'alcools supérieurs, exprimés en alcool isobutylique, contient réellement plus de 1 gr. 5 d'alcool amylique.

Les eaux-de-vie, et notamment les eaux-de-vie de vin, renfermant une proportion très notable d'alcools supérieurs, il importe de tenir compte du fait que nous venons de signaler pour apprécier leur teneur en impuretés. Quant à changer le type de comparaison qui a été employé jusqu'ici dans les analyses d'alcools, cela ne nous paraît pas nécessaire; cela créerait une confusion regrettable dans les résultats analytiques des divers auteurs. D'autre part, il est assez facile de se procurer un bon type d'alcool isobutylique pur, et les colorations données par cet alcool supérieur sont fort nettes. Enfin, le dosage colorimétrique des alcools supérieurs au moyen de l'acide sulfurique est, comme nous l'avons dit, un procédé conventionnel auquel on ne saurait demander des chiffres absolus, mais des données analytiques exactes, constantes et comparables.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse des indigos du commerce. — M. C. BRANDT (*Revue générale des mat. colorantes*, 1er mai 1897, p. 43). — Dans ces derniers temps, on a, à plusieurs reprises, proposé de déterminer la quantité d'indigotine contenue dans les indigos du commerce, en traitant ces derniers par des hydrocarbures ou d'autres dérivés de la série du benzène ou du naphtalène, dérivés qui dissolvent facilement l'indigotine à la température de l'ébullition. Ainsi, le Dr B.-W. Gerland (1) a publié une méthode d'extraction de l'indigotine par le nitrobenzène bouillant. Dans cette méthode, l'indigotine cristallise par refroidissement du nitrobenzène, et peut être déterminée soit par filtration et pesée, soit par filtration et détermination de l'indigotine par la méthode de Bernthsen. D'autre part, on emploie au « Technologische Gewerbe-Museum », à Vienne, une méthode due à Schneider, qui consiste à traiter un poids donné d'indigo par le naphtalène bouillant, puis à dissoudre le naphtalène dans l'éther et à filtrer. L'indigotine, qui reste sur le filtre, est lavée à l'éther, séchée et pesée.

Cette méthode, qui peut donner de fort bons résultats, présente l'inconvénient d'être fort délicate à bien exécuter. En effet, pendant la filtration, l'éther s'évapore en partie, le naphtalène cristallise sur le filtre, et il faut laver fort longtemps à l'éther pour l'éliminer complètement.

L'auteur remplace le naphtalène par l'aniline et opère de la manière suivante :

Dans un matras d'une capacité de 500 cc. environ, dont le col a un diamètre de 35 mm., on verse environ 30 gr. d'huile d'aniline du commerce. Puis, on suspend, dans le col du matras, un filtre à extraction de Soxhlet au moyen de deux petits crochets en fil de fer mince et bien propre. Préalablement, on a pesé dans le filtre 0 gr. 2 de l'indigo à essayer, réduit en poudre impalpable. Puis on surmonte le matras d'un bouchon percé d'un trou par lequel passe un long tube de verre faisant office de réfrigérant, et on chauffe le tout sur une toile métallique au moyen d'un bec Bunsen. Bientôt l'aniline entre en ébullition, se condense dans le tube et, en redescendant, dissout l'indigo contenu dans le filtre. Les gouttes qui découlent du filtre, de bleu foncé qu'elles sont d'abord, passent au bleu clair, et, au bout d'une demi-heure ou d'une heure, sont devenues absolument incolores. On éteint la flamme et on laisse refroidir ; l'indigotine cristallise sous forme de paillettes à reflet doré. On ajoute alors à l'aniline

(1) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, janv. 1896, p. 15-17, fév. 1897, p. 108-109.

environ 200 cc. d'eau froide et une quantité suffisante de H Cl pur pour transformer toute l'aniline en chlorhydrate.

En opérant ainsi, la filtration, longue et difficile à bien exécuter avec une solution éthérée de naphtalène ou de nitrobenzène, devient facile. On filtre sur un filtre taré et on lave avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne trouble plus les eaux de lavage. A ce moment, l'indigotine rassemblée sur le filtre contient encore 2 à 3 p. 100 d'impuretés, qui sont facilement éliminables par un lavage à l'alcool.

Il faut éviter de trop prolonger ce lavage à l'alcool, qui pourrait occasionner des pertes. Il est essentiel de bien saisir le moment auquel l'alcool, de brun qu'il était d'abord, est devenu incolore, vu en couche épaisse. Si l'on continue le lavage plus longtemps, l'alcool se colore en bleu clair, ce qui démontre qu'il entraîne des traces d'indigotine. La perte occasionnée par un lavage à l'alcool trop prolongé peut aller jusqu'à 0.5 p. 100.

Le lavage terminé, on sèche le précipité d'indigotine avec le filtre jusqu'à poids constant, et, en déduisant le poids du filtre du poids total, on obtient le poids de l'indigotine contenue dans 0 gr. 2 d'indigo du commerce.

On a obtenu par cette méthode :

Indigo Java, 84.25 p. 100.

Indigo du Bengale, 67.5 p. 100. X. R.

Réaction caractéristique du naphtol-α et du naphtol-β. — M. LÉGER (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1er juin 1897, p. 527). — L'auteur, ayant étudié l'action de l'hypobromite de soude sur un certain nombre de phénols, a constaté que ce réactif donnait avec les naphtols-α et β des réactions colorées permettant de les différencier.

La solution d'hypobromite se prépare en mélangeant 30 cc. de lessive de soude à 36° Baumé avec 100 cc. d'eau, ajoutant ensuite 5 cc. de brome et agitant le mélange.

On prépare, d'abord, une solution aqueuse saturée du naphtol à examiner. Le naphtol se mouillant difficilement, il est nécessaire de le triturer finement avec de l'eau dans un mortier et de filtrer après quelques minutes de contact.

Dans un tube à essai, on verse 10 cc. de la solution aqueuse de phénol, puis 2 gouttes d'hypobromite. Dans ces conditions, il se produit, avec le naphtol-α, une coloration violet sale très sensible et pouvant encore s'observer avec la solution aqueuse saturée étendue de 9 volumes d'eau. Avec la solution saturée de naphtol-β, on obtient, d'abord, une coloration jaune, qui, peu à peu, devient verdâtre, puis passe à la teinte feuille morte pour

redevenir jaune. Si l'on étend de son volume d'eau la solution saturée de naphtol-β, et qu'on ajoute ensuite l'hypobromite, il se produit une coloration jaune disparaissant immédiatement par agitation.

Ces réactions permettent d'effectuer la recherche du naphtol-α dans le naphtol-β. Pour cela, on prépare, avec le naphtol à essayer, une solution aqueuse saturée, que l'on étend ensuite de son volume d'eau et à laquelle on ajoute 2 gouttes d'hypobromite. S'il se produit, dans ces conditions, une coloration violette ou violet rose, cela indique la présence de naphtol-α. On peut déceler ainsi 1 p. 100 de naphtol-α. Il est nécessaire que les solutions de naphtol et d'hypobromite soient préparées fraîchement.

X. R.

Falsifications des valeurs de Bourse et moyen de les reconnaître. — M. Ch. BLAREZ (*Bull. Soc. de pharmacie de Bordeaux*, mars 1897, p. 65). — Les titres au porteur, de même que les autres valeurs de Bourse, ne sont généralement pas imités, à cause des frais occasionnés pour arriver à une ressemblance parfaite ; mais, lorsque la valeur a été dérobée, il est rare que la personne volée n'ait pas en sa possession le numéro et ne fasse pas opposition ; la valeur dérobée cesse dès lors d'être négociable. L'art du falsificateur intervient alors, et celui-ci utilise sa science à changer le numéro principal du titre et des coupons. La difficulté de ce travail, souvent négligé dans quelques-unes de ses parties, contribue à faire reconnaître la falsification.

Dans la recherche des falsifications des valeurs de Bourse, il faut, tout d'abord, pouvoir dire si la valeur est ou n'est pas falsifiée ; il faut ensuite pouvoir rétablir le véritable numéro de la valeur. Le premier point est délicat, mais relativement facile ; le second exige parfois des recherches des plus méticuleuses, et souvent il est difficile de conclure.

M. Blarez, qui a eu à expertiser un lot de plus de deux cents valeurs de Bourse, est arrivé, non seulement à découvrir la falsification, mais encore à rétablir le véritable numéro de toutes, à l'exception de deux ou trois.

Voici la marche méthodique qu'il a suivie pour arriver à un tel résultat :

1° *Examen direct du titre.* — Le titre est placé sur une table bien éclairée, et on examine un à un tous les chiffres des numéros des coupons. Pour les valeurs non falsifiées, ces chiffres sont placés régulièrement, à la même hauteur, et l'espacement est bien proportionné. Dans le cas contraire, les chiffres ajoutés après coup, ou en remplacement de ceux grattés, sont souvent mal disposés, quelquefois de travers, plus rapprochés d'un des

chiffres voisins que de l'autre, tantôt plus haut, tantôt plus bas. On voit souvent des différences dans l'aspect de l'encre, qui est ou plus pâle ou plus noire. Tous ces faits deviennent des indices précis permettant de soupçonner la falsification. On examine ensuite le titre, en le plaçant obliquement entre une source lumineuse et l'œil : ces essais doivent être faits à la lumière du jour et à la lumière artificielle, car ce qui n'est pas visible à l'une le devient à l'autre. Sous certaines incidences, la majeure partie des chiffres ajoutés apparaissent seuls, grâce à la différence des encres. Les encres anciennes, probablement par suite d'oxydation, sont comme vernissées à leur surface, et refléchissent si bien la lumière que, sous certaines inclinaisons, on ne peut plus lire les chiffres. Avec les encres récentes, les caractères sont plus mats, moins brillants, et refléchissent très peu la lumière. Dès lors, en faisant varier l'inclinaison du papier, il arrive un moment où les chiffres anciens deviennent invisibles, tandis que les chiffres récents se voient très nettement. Très souvent, ces derniers sont entourés d'un îlot d'un vernis plus réflecteur que l'encre, ce qui fait encore mieux ressortir le chiffre ajouté. Cet îlot est formé par de la sandaraque mise pour dissimuler le grattage.

En exagérant l'inclinaison, de façon à examiner sous une incidence presque tangentielle, on voit quelquefois apparaître, d'une façon nette, un chiffre différent de celui lu directement : c'est le chiffre qui existait avant la falsification. Cette apparition est due aux jeux de lumière qui se produisent dans les creux du papier imprimés par le chiffre primitif. On examine ensuite les titres par transparence, après avoir passé une légère couche d'alcool sur les numéros ; les traces d'enduit résineux, le grattage ou le rapiéçage deviennent alors visibles. L'examen du verso des titres est aussi des plus importants; en effet, dans beaucoup de cas, le nombre primitif ressort tout entier au verso ; les chiffres ajoutés sont plus ou moins apparents que les autres, suivant qu'ils ont été apposés avec une pression plus ou moins forte. En cas de substitution d'un chiffre à un autre, on aperçoit une forme composite, dont l'étude minutieuse permet d'établir le chiffre primitif.

On fait également ressortir les anciens chiffres en enduisant légèrement de plombagine le derrière des numéros. Enfin, l'examen du verso des titres donne parfois des indications précieuses; des valeurs en séries successives se sont imprimées les unes sur les autres, lorsqu'elles ont été mises en tas au moment du numérotage, avant que l'encre soit complètement sèche, on peut lire sur l'une le numéro de celle qui précède ou qui suit. En humectant le derrière des numéros avec un petit pinceau imbibé d'al-

cool, il arrive souvent que le chiffre primitif apparaît, mais il disparaît aussitôt, ce qui est dû à ce que les parties du papier les plus en saillies sont imprégnées les premières.

2° *Lavage des numéros.* — *Mixture ricinique* : huile de ricin, 1 partie ; alcool à 95°, 6 parties. En lavant un numéro avec un pinceau imbibé de ce liquide, les chiffres anciens résistent mieux que les chiffres récents.

Mixture alcaline : lessive de soude, 2 parties ; eau, 100 parties.

Les falsificateurs prennent souvent un des chiffres du numéro, l'enlèvent le mieux possible avec un grattoir, reconstituent les traits horizontaux, rapiècent l'emplacement en mettant sur le devant un vernis à base de sandaraque et un enduit blanc sur le derrière lorsque le papier a été profondément atteint. C'est sur la couche de sandaraque que s'imprime le nouveau chiffre, qui, dans ces conditions, n'adhère pas au papier comme les autres. Une légère imbibition de ce chiffre à l'eau alcaline, suivie d'un lavage sommaire, le fait disparaître en quelques instants, et ce qui est curieux dans ce lavage, c'est que, très souvent, on peut lire au-dessous les traces du chiffre préexistant.

Ces détails indiquent suffisamment la nature du travail auquel on doit se livrer pour chaque valeur soumise à la vérification ; si cet examen est long et méticuleux, il est difficile, avec de tels procédés d'investigation, de laisser échapper une fraude quelconque dans une valeur de Bourse. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique du cuivre. — M. HEATH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 24). — Cette méthode est une modification de l'essai de Heine. La coloration des étalons est absolument permanente : 1° si l'on emploie SO^4H^2 pour dissoudre le cuivre au lieu de AzO^3H ; 2° si l'excès d'ammoniaque est suffisant pour produire une coloration bleue transparente ; 3° si les étalons colorés sont introduits dans des fioles cylindriques en verre, munies de bouchons rodés, pour empêcher toute évaporation ou toute perte d'ammoniaque.

Préparation des étalons. — On pèse environ 0 gr. 3 de cuivre pur ; on dissout dans 5 cc. AzO^3H ($D = 1.40$) et 5 cc. SO^4H^2 ($D = 1.84$) ; on évapore jusqu'à fumées blanches ; on refroidit ; on ajoute 25 cc. d'eau distillée et assez d'ammoniaque concentrée pour donner une solution limpide. On prépare au moins 3 litres d'ammoniaque diluée (1 : 6) et on dilue jusqu'à ce que 1 cc. du liquide contienne exactement 0 gr. 0025 de cuivre pur. On constitue alors, dans des flacons cylindriques, en verre soufflé,

jaugés à 200 cc., une série de types allant de 0.10 à 1.30 p. 100 de cuivre. Le cuivre peut être ainsi dosé colorimétriquement dans les minerais ou produits industriels pauvres en cuivre. La méthode donne de très bons résultats pour les teneurs comprises entre 0 et 2 p. 100.

Mode opératoire. — L'échantillon est broyé, passé au tamis nº 100. On pèse 2 gr. 5 ou 1 gr. 25, selon la teneur du produit; on ajoute 15 cc. d'AzO^3H (D=1.42); on chauffe doucement, sans évaporer complètement l'acide. On ajoute 5 cc. de SO^4H^2, et on chauffe jusqu'à empâtement de la masse. On utilise ensuite l'un des trois procédés suivants :

1° Un dosage approximatif, en précipitant le fer et l'alumine par l'ammoniaque, filtrant et lavant avec l'ammoniaque diluée au dixième.

2° Un dosage exact, comprenant la séparation préalable du cuivre en solution acide, par réduction avec l'aluminium. Ce dernier, après lavage, est dissous dans AzO^3H dilué de moitié et chaud. Quand le cuivre est dissous, on ajoute 3 cc. SO^4H^2, et on fait bouillir doucement, pour chasser AzO^3H. Finalement, on précipite par l'ammoniaque, on filtre et on lave.

3° La méthode que préconise l'auteur est la suivante : on ajoute 70 cc. d'eau, pour dissoudre le sulfate de cuivre; on ajoute rapidement un excès d'ammoniaque (30 cc.); on filtre et on lave deux fois avec 10 cc. d'ammoniaque diluée. On redissout le précipité dans un peu de SO^4H^2 et on précipite de nouveau par l'ammoniaque. On filtre et on lave. On sursature par l'ammoniaque et on complète à 200 cc. dans les fioles cylindriques. Après mélange, les comparaisons de colorations peuvent être faites à moins de 0.03 p. 100, en plaçant la fiole près de l'étalon. Les deux fioles sont placées près d'une fenêtre, et derrière elles se trouve une feuille de papier blanc. On ne doit jamais mettre trois fioles les unes à côté des autres, car, dans ce cas, celle du milieu paraît toujours plus pâle. P. T.

Séparation du potassium et du sodium. — MM. KREIDER et BRECKENDRIDGE (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1896, p. 161). — On transforme les sels de ces métaux en perchlorates et on traite leur mélange par l'alcool à 97°. Le perchlorate de soude se dissout très facilement, tandis que celui de potasse demeure complètement insoluble. Ce dernier peut être ensuite transformé en chlorure, soit par calcination, soit, de préférence, par l'action de HCl gazeux, ce qui donne des résultats plus exacts. C. F.

Préparation rapide de l'eau de chlore (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1897, p. 131). — Lorsqu'on fait réagir SO^4H^2 sur

du sexquioxyde de plomb et du chlorure de sodium, on obtient une solution de chlore contenant, en outre, du sulfate de soude, dont la présence est sans inconvénient dans un grand nombre de cas :

$$PbO, PbO^2 + 3SO^4H^2 + 2NaCl = 2PbSO^4 + SO^4Na^2 + 3H^2O + Cl^2$$

Pour éviter la présence du sulfate de soude, G. Griggi (1) recommande l'emploi de l'acide oxalique et du chlorure de calcium, au lieu de SO^4H^2 et de chlorure de sodium.

On obtient ainsi presque instantanément, à froid et sans appareil, une eau de chlore parfaitement propre aux essais habituels.

C. F.

Séparation qualitative de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — M. S. G. RAWSON (*Chemical News*, 1897, p. 221). — Ces trois métaux sont précipités ensemble à l'état de sulfures, que l'on lave sur un filtre aussi complètement que possible. Une partie du mélange est placée dans un tube à essai où on la fait bouillir avec 2 ou 3 cc. d'HCl concentré ; on ajoute ensuite 1 à 2 gouttes d'AzO^3H et on continue l'ébullition. Un résidu jaune, insoluble dans HCl, donne un premier indice de la présence de l'arsenic. Après quelques minutes d'ébullition avec l'addition de AzO^3H, on ajoute une solution saturée à froid d'acide oxalique en quantité suffisante pour remplir le tube aux deux tiers ; l'ébullition est continuée, et on ajoute des cristaux d'acide oxalique jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution de cet acide saturée à chaud ; on fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui a pour but de précipiter l'arsenic et l'antimoine à l'état de sulfures, que l'on sépare de la liqueur par le filtre ; l'étain reste en solution. Au filtrat, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline ; si l'étain est en abondance, il se produit un précipité que l'on redissout par l'addition de sulfhydrate, versé goutte à goutte. Cette liqueur est traitée par l'acide acétique ; il se produit un précipité blanc virant au brun, formé par un mélange de soufre, d'oxyde et de sulfure stanneux. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne, il est vrai, avec l'acide acétique, un précipité de soufre, mais la confusion entre les deux cas n'est pas possible, car l'aspect des deux précipités n'est pas le même.

Le mélange des deux sulfures d'arsenic et d'antimoine restés sur le filtre peut être traité par la méthode bien connue au carbonate d'ammoniaque ; il est cependant préférable de suivre la méthode suivante :

On dissout à l'ébullition dans HCl avec quelques gouttes d'AzO^3H, et la solution obtenue est versée dans un appareil de Marsh.

(1) *Bollettino chimico farmaceutico*, 1896, p. 680.

*

L'hydrogène dégagé est reçu dans une solution d'azotate d'argent ; il se forme un précipité d'antimoniure d'argent, que l'on peut filtrer ; l'arsenic reste en solution. A celle-ci, on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent et, avec précaution, de l'ammoniaque, jusqu'à apparition du précipité jaune caractéristique d'arsénite d'argent. Le précipité insoluble d'antimoniure d'argent, après lavage sur le filtre, est mis à bouillir avec de l'acide tartrique ; on filtre ; à la liqueur filtrée, on ajoute quelques gouttes d'HCl, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui détermine la précipitation de l'antimoine sous la forme du précipité jaune rougeâtre caractéristique. H. C.

Emploi du thiosulfate de baryum pour le titrage des solutions, en iodométrie, acidimétrie et alcalimétrie. — M. MUTNIANSKI (*Zeit. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 220). — L'auteur emploie une liqueur N/100 de thiosulfate de baryum. Pour préparer ce sel, on mélange deux solutions chaudes et le plus concentrées possible, contenant, l'une 50 parties de thiosulfate de soude, l'autre 40 parties de chlorure de baryum. Le précipité formé est d'abord lavé à l'eau tiède, puis à l'eau froide, à l'alcool à 95°, et, finalement, à l'éther. Le sel est séché à l'air, sur un papier à filtre, et peut être employé au bout d'une heure. 266.7 de ce sel correspondent à 126.54 d'iode. La solution N/100 est préparée de la manière suivante : on place, dans un grand bain d'eau à 17 degrés 5, un flacon aux trois quarts rempli d'eau à 17 degrés 5, et dans lequel on a placé du thiosulfate de baryum finement pulvérisé en excès suffisant. On agite constamment pendant quinze minutes, en maintenant exactement la température à 17 degrés 5, et on filtre sur un double filtre plissé sec. Le filtratum est une solution N/100 exacte de thiosulfate de baryum. Elle ne laisse pas déposer de sel, même au bout de quelques jours, à 15 degrés ; par contre, si elle contenait un très léger excès de thiosulfate, à 15 degrés, il s'en déposerait déjà après une heure. C. F.

Solution titrée de permanganate inaltérable. — M. MEINICK (*Zeits. f. offeut. Chemie*, 1897, p. 5). — L'auteur est parvenu à rendre stable, au moins pour un certain temps, la solution titrée de permanganate de potasse, par l'emploi d'une couche surnageante d'huile de vaseline du commerce. Le titre de solutions parfaitement stables et obtenues au moyen de cristaux de sel pur, peut également varier par suite d'évaporation lorsqu'elles sont renfermées dans de grands vases. Pour obvier à cet inconvénient et réaliser une fermeture complète empê-

chant absolument le contact de l'oxygène et de l'acide carbonique de l'air, M. Meinick emploie l'huile de vaseline commerciale. L'éther de pétrole, que l'on a aussi proposé, ne remplit pas bien le but, car il n'oppose pas un obstacle suffisant à la diffusion des gaz oxygène ou acide carbonique. Dans le cas de remplissage automatique de la burette au moyen d'un tube de caoutchouc établissant la communication avec le réservoir, la matière du tube n'est attaquée qu'au début. Bientôt il se forme une couche de peroxyde de manganèse, qui empêche toute attaque subséquente. L'huile de vaseline agit en vertu de ses principes oxydables, qui provoquent la formation d'une mince pellicule protectrice de peroxyde de manganèse. Le titre de la solution varie à peine dans l'espace de deux mois. C. F.

Conservation de l'eau oxygénée. — M. SUNDER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1897, p. 155). — L'auteur indique comme moyen de conservation excellent pour l'eau oxygénée une addition de 2 p. 100 d'alcool ou d'éther. Il a constaté que l'eau oxygénée ainsi traitée conserve pendant plusieurs semaines son titre en oxygène absolument constant.

L'alcool ou l'éther sont donc très propres à remplacer l'addition de 2 p. 100 de SO^4H^2 que l'on fait habituellement. C. F.

Recherche des nitrites dans le lait, sans précipitation préalable des albuminoïdes. — M. RIEGLER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1897, p. 223). — On sait que le lait pur ne contient jamais de nitrates ou de nitrites. La présence de ces substances est donc un critérium certain de mouillage du lait.

Pour rechercher directement les nitrites, l'auteur emploie un mélange à parties égales de β-naphtol et d'acide naphtionique pulvérisé. On ajoute une pincée de ce réactif (environ 0.05) à 20 cc. de lait, puis 5 gouttes d'H Cl concentré, et on agite fortement, pendant une minute. On ajoute ensuite 1 à 2 cc. d'ammoniaque concentrée, et on agite ; il se produit une coloration rouge ou rose. Avec une teneur de 0.001 d'acide nitreux dans 100 cc. de lait, on a une coloratien rouge intense; 0.0005 fournissent une coloration rose pâle. Ce réactif peut s'employer directement sur le lait sans éliminer au préalable les matières albuminoïdes. Il est, de plus, très sensible et peut se conserver indéfiniment.

Pour conserver ce réactif à l'état dissous, on le prépare ainsi : 2 gr. d'acide naphtionique et 1 gr. de β-naphtol sont placés dans 200 cc. d'eau et agités fortement. On filtre au bout d'une demi-heure. 1 à 2 cc. de liquide suffisent par essai. C. F.

Préparation de l'acide oxalique chimiquement pur. — M. RIECHELMANN (*Zeits. f. öffent. Chemie*, 1897, p. 12). — L'auteur recommande le procédé suivant pour préparer l'acide oxalique chimiquement pur nécessaire pour titrer la solution de permanganate de potasse : on fait cristalliser l'acide du commerce dans l'éther, afin d'obtenir un produit exempt de résidu fixe à la calcination, puis l'on fait recristalliser dans l'eau.

Comme l'acide oxalique est peu soluble dans l'éther (environ 1.2 p. 100), on emploie avantageusement l'appareil à extraction de Soxhlet. Les impuretés (sels de chaux et de potasse) restent insolubles. C. F.

Réactions différenciant les alcools primaires, secondaires et tertiaires. — M. A. JAROCHENKO (*Journal de la Société physico-chimique russe*, mars 1897, p. 205). — La différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires se fait très bien au moyen du trichlorure de phosphore, dont l'action est différente sur chacun de ces genres d'alcools. L'action de ce réactif sur les alcools primaires peut être représentée par l'équation suivante, en prenant comme type l'alcool éthylique :

$$CH^3CH^2(OH) + PhCl^3 = CH^3CH^2O.PhCl^2 + HCl.$$

En opérant avec précaution, l'auteur a obtenu, avec l'alcool butylique primaire non normal (alcool isobutylique), un rendement de 80 p. 100 de cet anhydride chlorophosphoreux.

Avec les alcools secondaires, au contraire, on obtient une réaction bien différente. Le trichlorure de phosphore les transforme presque intégralement en oléfines. L'auteur a opéré sur les alcools isopropylique et caprylique et a obtenu un rendement de 80 p. 100 de propylène et caprylène, d'après la réaction :

$$3CH^3,CH(OH)CH^3 + PhCl^3 = 3CH^2-CH=CH^2 + Ph(OH)^3 + 3HCl.$$

La réaction est très régulière et l'on obtient comme résidu de l'acide phosphoreux incolore.

Quant aux alcools tertiaires, le trichlorure de phosphore les transforme entièrement en chlorhydrines. Le triméthylcarbinol et l'alcool amylique tertiaire (diméthyléthylcarbinol) ont donné 95 p. 100 des chlorhydrines correspondantes :

$$3CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}.OH-CH^3 + PhCl^3 = 3CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Cl-CH^3 + Ph(OH)^3$$

Le trichlorure de phosphore permet donc de différencier nettement les alcools primaires, secondaires et tertiaires. F. S.

Recherche d'un mélange de lait condensé dilué ou de lait stérilisé avec du lait frais.— MM. H. DROOP RICHMOND et L. K. BOSELEY (*The Analyst*, 1897, p. 95). —

Trois méthodes peuvent être employées pour déterminer un semblable mélange : la première est basée sur l'état particulier dans lequel se trouve l'albumine ; celle-ci, dans les laits condensés ou stérilisés, a subi une modification plus ou moins grande, et paraît s'être transformée, tout au moins en partie, de sa forme soluble en une forme colloïdale ; la deuxième méthode est basée sur ce fait que, lorsqu'un lait a été chauffé pendant un temps assez long, le pouvoir rotatoire du sucre de lait a changé d'une façon très appréciable, tandis que le pouvoir réducteur sur la liqueur cuivrique n'a pas sensiblement varié ; la troisième méthode est basée sur la manière dont se comporte la crème, qui ne surnage qu'avec une extrême lenteur. Après trois heures d'expérience, on ne remarque aucune trace de crème sur les laits condensés ou stérilisés, et, au bout de six heures, la couche observée n'est que d'environ un dixième de celle que l'on obtient avec un lait frais. Il suffit donc de conserver un lait au repos pendant vingt-quatre heures ou plus, si c'est nécessaire, et d'observer la quantité de crème formée à la surface ; celle-ci doit être beaucoup moindre dans le cas de lait mélangé que celle produite dans les mêmes conditions par un lait frais ; de plus, la crème surnageant, un semblable lait doit contenir une très forte proportion de matières grasses, environ 40 p. 100, tandis que la crème d'un lait frais n'en contient qu'un poids inférieur à 30 p. 100.

Ces résultats sont mentionnés dans les tableaux suivants :

Numéros des échantillons	Matières grasses dans le lait p. 100.	Crème p. 100	Crème pour 1 p. 100 matières grasses.	Matières grasses dans la crème.	Matières grasses dans le lait écrémé p. 100.
	Lait stérilisé après six heures d'expérience.				
1	4.30	1.30	0.30	23.3	4.05
2	3.80	0.70	0.18	22.3	3.67
3	4.25	1.80	0.42	20.6	3.95
4	4.10	1.90	0.46	24.7	3.70
5	5.35	2.80	0.52	31.4	4.60
Lait condensé dilué	3.62	0.30	0.08	»	»
	Lait stérilisé après vingt-quatre heures d'expérience.				
1	4.30	7.0	»	46.8	1.10
2	3.80	6.0	»	41.8	1.37
3	4.25	8.8	»	39.0	0.90
4	4.10	8.7	»	41.0	0.58
5	5.35	11.1	»	41.4	0.85
Lait condensé dilué	3.62	0.8	»	»	3.48
	Lait frais après six heures d'expérience.				
1	4.05	9.2	2.27	17.4	2.70
2	4.20	11.2	2.66	16.5	2.65
3	3.90	9.8	2.51	15.9	2.60
4	3.70	9.8	2.69	18.0	2.15
5	4.45	13.5	3.03	16.8	2.30

Les échantillons n°s 1 à 5 proviennent des mêmes vaches dans chacun des trois cas.

Les laits condensés, ramenés à leur volume initial avec de l'eau, ont tous les caractères analytiques du lait stérilisé, et il n'existe pas de méthode pratique pour les distinguer lorsqu'ils entrent dans un mélange complexe.

Pour distinguer un lait frais d'un lait stérilisé ou condensé, la manière d'opérer est la suivante :

1° Dans une éprouvette graduée, on verse 100 cc. de lait ; on laisse reposer six heures, en maintenant la température à 15 degrés ; on note la quantité de crème p. 100. S'il y a moins de 2.5 p. 100 de crème pour 1 p. 100 de beurre contenu dans le lait, on peut considérer celui-ci comme douteux ; si la quantité de crème est moindre de 2 p. 100 pour chaque 1 p. 100 de matière grasse, il est très probable que l'on se trouve en présence de lait stérilisé.

2° On détermine l'albumine par la méthode de Hoppe-Seyler, ou mieux par celle de Sebelien ou Duclaux. Si on en trouve une quantité inférieure à 0.35 p. 100, on peut être sûr qu'il existe du lait stérilisé.

3° On détermine le sucre de lait par le polarimètre ou par la méthode gravimétrique ou par la liqueur cupro-potassique. Si l'on observe dans ces deux déterminations une différence supérieure à 0.2 p. 100, il est très probable que l'on a un mélange avec du lait stérilisé ; cependant, lorsque la proportion de ce dernier est moindre de 30 p. 100, la méthode peut être douteuse.

La proportion de lait stérilisé peut être déterminée par la proportion d'albumine au moyen de la formule suivante :

$$\text{Lait stérilisé p. } 100 = \frac{0.4 - \text{albumine soluble p. } 100 \times 100.}{0.4}$$

On a établi cette formule en admettant que le lait frais contient 1.4 p. 100 d'albumine, tandis que, dans le lait stérilisé, l'albumine est transformée.

La formule suivante sert à déterminer la proportion de lait stérilisé dans l'essai à la crème :

$$\text{Lait stérilisé p. } 100 = \frac{2.5 - \dfrac{\text{crème.}}{\text{beurre.}}}{2.2}$$

H. C.

Caractères de l'huile de maïs. — M. W. DULIÈRE (*Ann. de Pharm. de Louvain*, mai 1897, p. 217). — Cette huile se fabrique sur une grande échelle aux États-Unis ; elle sert à fabriquer du savon et à falsifier les huiles alimentaires. L'auteur a pu en faire l'étude et la décrit comme un liquide onctueux,

d'un beau jaune ambré, d'une odeur faible, difficile à définir, d'une saveur douceâtre, fade, avec un arrière-goût de farine de céréales. Soumise à l'action d'un mélange réfrigérant, elle se trouble fortement à — 12 degrés, en se prenant en masse. L'alcool absolu en dissout 17 gr. 68 par litre à 15 degrés.

Voici les caractères observés par l'auteur pour l'huile de maïs :

Densité : 0.9243 à 15 degrés,
0.8703 à 100 degrés.

Indice de réfraction : + 22° à la température de 22 degrés au réfractomètre de F. Jean.
et 71°5 à la température de 25 degrés au réfractomètre de Zeiss.

Température critique de dissolution dans l'alcool absolu (suivant le procédé de Crismer) : 70 degrés 5.

Indice de saponification : 198.8 à 203.

Indice d'iode : { 120.65 après deux heures.
122.55 après dix heures.

Échauffement sulfurique (20 gr. de SO^4H^2 et 20 gr. d'huile) : 81 degrés.

Colorations jaune orange avec AzO^3H et jaune orange avec un mélange à volumes égaux de AzO^3H et SO^4H^2.

Essais de solidification : 1° par AzO^3H et l'amidon. [On chauffe au bain-marie 20 gr. d'huile, 6 gr. AzO^3H (D = 1.20) et 2 gr. d'amidon ; on agite jusqu'à ce qu'il ne s'échappe plus de vapeurs rutilantes et on laisse refroidir] ; après douze heures, la masse est grumeleuse, semi-fluide, colorée en rouge orange foncé.

2° Par le procédé Poutet : coloration jaune orange ; pas de solidification.

3° Par le procédé Poutet, modifié par Boudet : masse de consistance d'axonge, de couleur orange.

Point de fusion des acides gras : 16 degrés à 18 degrés.

Point de solidification des acides gras : 14 degrés à 13 degrés.

Indice de brome, suivant Levallois : 0.665.

Indice de brome-soude, suivant Halphen : 28.3. X. R.

Une nouvelle falsification du thé. — MM. J. DELAITE et H. LONAY (*Bull. assoc. belge des Chim.*, avril 1897, p. 13). — Les auteurs ont eu l'occasion d'examiner un thé qui avait été falsifié par une feuille étrangère dont ils n'ont pu déterminer la nature. Ce thé avait une couleur vert grisâtre et un aspect perlé. En l'examinant attentivement, on constatait qu'il était formé de 32 p. 100 environ de feuilles véritables et de 68 p. 100 de thé factice. Ce dernier se présente sous forme de globules formés de feuilles roulées en boule, dont la cassure offre une

couleur brune feuille morte. Au microscope, la poudre est constituée par des grains brillants jaunâtres (sable, terre craquant sous la dent) et des grains bleu violacé, qui ont été caractérisés par comparaison comme indigo.

La feuille de thé factice a quelque analogie avec celle de la feuille du *Thea chinensis*, mais le limbe est plus coriace. Certaines de ces feuilles sont pubescentes. La plupart ont le limbe entier, jusqu'au deux tiers de la hauteur, et légèrement denticulé vers le sommet. Les nervures secondaires s'éloignent de la principale sous un angle plus aigu que dans les feuilles de thé. Au microscope, on ne trouve pas de cellules rameuses comme dans le thé, mais des cellules sclérifiées, à peu près isodiamétrales, ressemblant aux scléréides de la poire. L'épiderme externe est formé de cellules plus petites que l'épiderme interne. Contrairement à ce qui a lieu dans le thé, les cellules de l'épiderme surplombent les cellules stomatiques. Les poils sont plus courts et plus épais que ceux du thé.

Les auteurs espèrent arriver à identifier ces feuilles étrangères, qui constituent une nouvelle falsification du thé.

X. R.

Dosage des hydrates de carbone dans les matières alimentaires. — M. W. E. STONE (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 183). — L'auteur discute la méthode actuellement suivie pour le dosage des hydrates de carbone dans les matières alimentaires (blé, maïs, foin, farines de blé, de maïs, betteraves, pain, etc.), et propose de remplacer ce procédé par différence, dont l'inexactitude n'est plus à démontrer, par la méthode suivante, qui est basée sur le traitement successif d'un même échantillon :

1° Par l'alcool bouillant, qui enlève les sucres ; 2° par l'eau froide (dextrine et amidons solubles) ; 3° par la diastase ou l'infusion de malt (amidon) ; 4° par HCl bouillant dilué (gommes, pentosanes, hémicelluloses, etc.) ; 5° par une solution bouillante de NaOH à 1.25 p. 100 (cellulose).

Mode opératoire. — 1° Le produit est finement pulvérisé ou râpé ; on pèse 50 à 100 gr., que l'on épuise au réfrigérant à reflux par 500 cc. d'alcool concentré pendant deux heures. On peut employer un extracteur quelconque, Soxhlet ou autre.

Les sucres sont ainsi dissous. Si le liquide ne contient que de la saccharose, on complète à un volume donné et on polarise. Si l'on a un mélange de saccharose et de sucre inverti, on évapore l'alcool ; on reprend par l'eau et on titre le mélange des sucres, avant et après inversion, par la liqueur de Fehling.

2° Le *résidu de l'extraction alcoolique* est traité par 500 cc.

d'eau froide pendant dix-huit ou vingt-quatre heures, en agitant assez fréquemment. La solution aqueuse est filtrée sur une toile fine. Si le produit ne contient que de la dextrine ou des substances semblables, le filtrat est concentré à un petit volume, interverti par HCl dilué et titré à la liqueur de Fehling à la manière ordinaire.

Si, cependant, la solution contient de l'amidon soluble sous une forme quelconque, ce que l'on reconnaît par un essai à l'iode, on complète à 200 cc. On prélève ensuite une partie aliquote, que l'on intervertit par un acide dilué, puis on titre avec la liqueur de Fehling. On a ainsi la totalité de la dextrine et des amidons solubles.

Une autre partie aliquote est traitée par un excès de solution de baryte caustique, qui précipite l'amidon soluble.

On détermine la dextrine dans le filtrat, après inversion, par titrage à la liqueur de Fehling. La différence entre les deux titrages donne la quantité d'amidon soluble.

3° Le *résidu de l'extrait aqueux* de l'échantillon est séché et pesé. Il contient l'amidon et les autres hydrates de carbone insolubles.

On pèse 2 gr. du produit ainsi séché; on ajoute 100 cc. d'eau et on fait bouillir pendant trente minutes, puis on refroidit à 60 degrés. On ajoute enfin 10 cc. d'une infusion de malt préparée comme il suit : 10 gr. de malt frais finement pulvérisé sont recouverts de 50 cc. d'eau et maintenus à la température ordinaire pendant deux à trois heures, et agités fréquemment, puis filtrés. L'amidon est soumis à l'action de l'extrait de malt à une température n'excédant pas 65 degrés, pendant deux à trois heures ou jusqu'à disparition de la coloration bleue de l'iode. On filtre sur de la toile fine et on lave soigneusement à l'eau chaude. On évapore à 100 cc. et on introduit dans une fiole graduée de 200 cc.; on ajoute 10 cc. d'HCl concentré et on maintient dans un bain-marie bouillant pendant une heure. On neutralise la solution; on complète à 200 cc. et on titre avec la liqueur de Fehling.

4° Le *résidu du traitement par le malt* contient encore les gomme, pentosanes, hémicelluloses et cellulose vraie. On l'enlève soigneusement du filtre; on ajoute 100 cc. d'eau et 2 cc. d'HCl concentré et on chauffe au bain-marie pendant une heure.

L'acide convertit la gomme et les pentosanes en sucres réducteurs, que l'on peut envisager comme de la xylose. On filtre; on neutralise; on complète à 200 cc. et on titre avec la liqueur de Fehling.

5° Le résidu final est traité, pendant une demi-heure, par une solution de soude caustique à 1.25 p. 100, filtré, séché, pesé.

Puis il est calciné et repesé. La différence donne la cellulose brute.

Par cette méthode d'analyse, l'auteur a trouvé des chiffres notablement différents, particulièrement en ce qui concerne la teneur en amidon, de ceux qu'avaient donnés jusqu'ici les différents auteurs. P. T.

Analyse des savons. — M. HURST (*Oil and Colourman's Journ.*, 1897, p. 799). — L'auteur emploie la méthode de Leeds, légèrement modifiée.

Mode opératoire. — On pèse 5 gr. de savon ; on les sèche à 100 degrés. La perte de poids donne l'humidité.

Le savon desséché est traité dans un appareil Soxhlet par l'éther de pétrole. Le résidu laissé par l'évaporation de ce dissolvant est formé par les graisses et les acides gras libres. Le résidu de l'extraction contient le savon et les matières minérales ; on le traite par l'alcool.

La *solution alcoolique* (*A*) contient le savon et l'alcali caustique libre. On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et on titre avec SO^4H^2 N/1. On calcule l'alcali libre en NaOH. On ajoute de l'eau et on chasse l'alcool ; on met quelques gouttes de méthylorange et on titre avec SO^4H^2 N/1. L'acide employé correspond à l'alcali combiné ; on calcule ce dernier en Na^2O. On ajoute un léger excès d'acide ; on fait bouillir et on sépare les acides gras.

La solution contient la glycérine. On évapore à siccité, après neutralisation au carbonate de sodium ; on extrait à l'alcool ; on filtre dans une capsule tarée ; on chasse l'alcool et on pèse la glycérine.

Les acides gras sont séchés et pesés. On en prélève la moitié, que l'on dissout dans l'alcool ; on ajoute de la phénolphtaléine et on titre avec la soude alcoolique N/1. D'après la quantité employée, on calcule le poids moléculaire des acides gras. On ajoute de l'éther et du nitrate d'argent pulvérisé et desséché (Essai Gladding) ; on agite bien et on laisse reposer. Il se produit un précipité formé d'oléate, de stéarate et de palmitate d'argent, avec un excès de nitrate d'argent, et la solution contient le résinate d'argent. On la sépare par filtration du précipité ; on lave ce dernier avec un peu d'éther. On met le liquide filtré dans un entonnoir à séparation ; on ajoute de l'eau, une quantité suffisante de SO^4H^2 dilué, pour décomposer le résinate, et un peu d'éther de pétrole s'il est nécessaire ; on sépare la couche éthérée, et on la recueille dans un verre taré ; on évapore l'éther, et on pèse la résine obtenue.

Le résidu de la solution alcoolique (*A*) contient du carbonate de soude, du chlorure de sodium, du sulfate de soude, du silicate

de soude (ou les sels correspondants de potasse), d'autres matières minérales et de l'amidon. On traite par un peu d'eau et on filtre sur un filtre taré.

La solution est divisée en quatre parties égales, et chacune d'elles est analysée de la manière suivante : 1° pour le carbonate de soude ou de potasse, on traite au méthylorange avec SO^4H^2 N/1 et on calcule en Na^2CO^3 ou K^2CO^3 ; 2° pour le chlorure de sodium ou de potassium, on titre avec une liqueur titrée de nitrate d'argent, ou l'on pèse sous forme de chlorure d'argent. On calcule en NaCl ou KCl ; 3° pour le sulfate de soude ou de potasse ; on précipite et on pèse sous forme de sulfate de baryte. On calcule en Na^2SO^4 ou K^2SO^4 ; 4° pour le silicate de soude ou de potasse, on décompose par HCl, et on pèse la silice résiduelle.

Le résidu contient l'amidon et les matières minérales ajoutées. On sèche le filtre et on pèse. On détermine finalement la teneur en amidon par la liqueur de Fehling. P. T.

Dosage du menthol dans l'essence de menthe. — M. LYMAN F. KEBLER (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 189). — L'auteur a modifié la méthode de F. B. Power et C. Kléber de la façon suivante :

Dosage du menthol combiné. — On introduit 10 à 12 gr. d'essence dans un flacon. On ajoute environ 12 cc. de solution normale de NaOH alcoolique, et on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant. On titre l'excès d'alcali par l'acide oxalique normal, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Chaque cc. de liqueur normale correspond à 0 gr. 156 de menthol combiné sous forme d'éther.

Dosage du menthol total. — On prélève 12 à 15 gr. d'essence dans un ballon de Kjeldahl ; on ajoute un poids égal d'anhydride acétique, 2 gr. d'acétate de soude anhydre, et on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant à reflux ; on laisse un peu refroidir ; on verse dans un entonnoir à séparation de 250 cc., avec des portions successives d'eau distillée (environ 150 cc.). On agite fortement, et on laisse reposer quelques minutes ; le mélange se sépare en deux couches. On enlève la couche aqueuse et on lave à nouveau avec 150 cc. d'eau. On laisse écouler cette eau ; on ajoute encore 50 cc. d'eau, quelques gouttes de phénolphtaléine et juste assez d'une solution aqueuse de soude à 5 p. 100 pour rendre légèrement alcalin après agitation. On ajoute assez d'eau pour avoir environ 150 cc. de couche aqueuse. Le mélange se sépare et on soutire la solution aqueuse alcaline. On lave encore la couche huileuse avec 150 cc. d'eau. On sou-

tire l'eau aussi complètement que possible, et on introduit la couche huileuse dans un vase convenable, à l'aide de petites quantités d'alcool. On ajoute 50 à 60 cc. de solution de soude alcoolique normale, et on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant à reflux. On titre l'excès de soude comme précédemment.

On déduit la quantité de menthol obtenu dans l'opération précédente du dernier chiffre trouvé, et on a la quantité de menthol libre.

Dans l'examen des essences de menthe, il est nécessaire de déterminer : 1° le poids spécifique ; 2° le point d'ébullition, qui varie de quelques degrés au-dessous de 200 à 230 degrés ; 3° la quantité de menthol. Le menthol combiné varie de 3 à 16 p. 100. Le menthol total peut varier de 30 à 80 p. 100. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

La Practica del analysis quimico en las orinas, par le Dr Fernandez Casadevante, préparateur au laboratoire municipal de Saint-Sébastien, avec une introduction par le Dr Chicote, chef du même laboratoire. 1 vol., in-8° de 84 pages. J. Baroja e Hijo, éditeurs, à Saint-Sébastien. Ouvrage couronné par le collège pharmaceutique de Barcelone, dans le concours de 1896. — L'auteur de cette intéressante brocheur divise son travail en trois chapitres. Dans le premier, il présente des considérations générales et étudie les conditions dans lesquelles doivent se pratiquer les analyses d'urines; le second chapitre comprend l'analyse chimique et se divise à son tour en trois parties : déterminations physiques et chimiques générales, dosage des éléments normaux et dosage des éléments anormaux.

Le chapitre troisième est destiné à l'étude des sédiments et à l'examen microscopique. L'auteur a placé en appendice le tableau de correction de densité de M. Bouchardat, celui de M. Regnard pour l'urée, un autre pour le dosage du glucose. En dernier lieu, il indique la façon de préparer les liqueurs titrées les plus employées dans l'analyse des urines.

Étant données l'homogénéité, la méthode, la clarté et la précision du travail de M. Fernandez, nous nous empressons de recommander cette brochure si pratique et si utile aux chimistes et aux pharmaciens.

V. de L.

Revue générale des matières colorantes, revue mensuelle publiée sous la direction de MM. Koechlin, directeur technique, et Lefèvre, directeur scientifique (Masson, éditeur). *Prix de l'abonnement : 30 francs par an.* — La Revue dont nous signalons l'apparition à nos lecteurs a pour but de publier les travaux de chimie se rattachant plus particulièrement aux matières colorantes ou aux matières premières utilisées dans ces industries.

La Revue comprendra une partie purement scientifique et une partie pratique traitant de l'application des couleurs sur toutes les fibres textiles, en bourre, en filés ou en tissus. De nombreux échantillons sur coton, laine et soie accompagneront le texte.

La grande compétence des directeurs et celle des savants collaborateurs de la nouvelle Revue nous sont un sûr garant du succès qui lui est assuré.

A. S.

Le Gérant : C. CRINON.

9966. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai de l'albumine commerciale;

Par M. P. CARLES.

Depuis que plusieurs industries ont adopté l'usage de l'albumine sèche, on trouve dans le commerce plusieurs marques qui méritent toute confiance. Mais, malheureusement, la concurrence en a suscité d'autres dont les produits à meilleur marché sont moins purs ou moins bien préparés, par suite d'un triage moins sévère des œufs ou de l'irrégularité de chauffage des étuves. C'est ainsi qu'il nous est arrivé de trouver des albumines renfermant de 12 à 25 p. 100 de matière coagulée, insoluble, et, partant, sans pouvoir clarifiant sur les vins. On doit aussi se méfier des additions de gomme, de dextrine, de gélatine..., fraudes qui ont pour unique but de diminuer le prix de revient du produit.

Pour examiner la pureté et la bonne préparation de l'albumine d'œuf de poule, on en pèse 2 gr., qu'on délaie d'abord dans un peu d'eau distillée, comme s'il s'agissait de farine de froment; puis on ajoute progressivement assez d'eau distillée pour faire 200 cc. Si l'albumine est exempte de toute partie coagulée, cette solution est translucide.

On en prélève 100 cc.; on y ajoute 35 cc. de solution de tannin pur à 1 p. 100, puis une légère pincée (0.20) de bitartrate de potasse pulvérisé. On agite vivement, ce qui rend le liquide très trouble et blanchâtre. On en jette 10 à 15 gr. sur un petit filtre sans plis, et on divise le liquide limpide écoulé dans deux tubes jumeaux. Dans l'un, on ajoute quelques gouttes de solution de grénétine (1) à 5 p. 1000, et dans l'autre quelques gouttes de la solution de tannin dont il a été parlé.

Ici, trois cas peuvent se présenter :

a. S'il ne se manifeste aucun louche sensible dans les deux tubes, cela veut dire que le blanc d'œuf est exempt de parties étrangères ou coagulées à l'étuve, les unes et les autres sans effet utile en viniculture et dans la plupart des industries.

b. Si la grénétine détermine un précipité, c'est que le tannin est en excès; c'est que, des 0.35 ajoutés, une part est restée inemployée; que l'albumine est faible en quantité réelle ou en parties utiles; en un mot, qu'elle a été fraudée avec des substances inertes ou qu'elle renferme des portions surchauffées à l'étuve.

Le volume de solution de grénétine nécessaire pour enle-

(1) Dont 25 cc. correspondent à 0.10 de tannin commercialement pur.

ver ce tannin marquera la proportion des matières étrangères ou inertes.

c. Si c'est, au contraire, le tannin qui louchit la prise d'essai filtrée, cela indique qu'il existe, dans l'albumine essayée, une substance précipitable par le tannin, qui a pour ce tannin une capacité de saturation supérieure à celle de l'albumine elle-même. Nous verrons plus bas que toutes les gélatines sont dans ce cas, et, qu'à poids égal, elles précipitent environ quatre fois plus de tannin que l'albumine desséchée.

Ainsi, voilà par exemple une poudre, vendue comme albumine pure, qui contient 50 p. 100 de gélatine sèche. Quand nous en prélevons 1 gr. pour notre essai, c'est comme si nous réunissions 0.50 d'albumine et 0.50 de gélatine.

Or, nous verrons que :

		Tannin.
Pour précipiter. . .	0.50 d'albumine, il faut. .	0.175
	0.50 de gélatine, il faut. .	0.550
	Soit en tout	0.725

Mais nous n'en avons mis que 0.350, susceptibles de précipiter 1 gr. d'albumine pure. Il reste, par conséquent, à l'état de non-combinaison ou de liberté, une quantité de gélatine représentée par celle que peut précipiter (0.725 — 0.350), soit 0.375 de tannin.

On peut aussi chauffer progressivement au bain-marie les 100 cc. d'albumine suspecte. Par la chaleur, toute l'albumine se coagule, non la gélatine, ni la dextrine... ; après filtration, la solution d'albumine pure ne précipite plus par le tannin, tandis que la gélatine mélangée donne un précipité fort abondant. Dans ce même liquide coagulé et filtré, on retrouvera la dextrine, les gommes et tous autres produits plus haut énumérés. On arrivera à les séparer par l'alcool fort dans une liqueur convenablement évaporée et à les caractériser chimiquement et optiquement par les moyens connus.

Solubilité du sulfure de cuivre dans le sulfure de sodium ;

Par M. A. HOLLARD.

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler la solubilité du sulfure de cuivre dans le sulfure de sodium (1). Nous avons, depuis, déterminé exactement le coefficient de cette solubilité.

Du sulfure de cuivre, précipité à chaud par l'hydrogène sulfuré, du sein d'une solution de sulfate de cuivre pur, acidulée

(1) Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique, *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 1063, note 2.

par l'acide chlorhydrique, et parfaitement lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré, a été mis à digérer pendant un temps suffisamment long, à l'abri du contact de l'air, avec du sulfure de sodium concentré, saturé d'hydrogène sulfuré. Ce sulfure de sodium était au maximum de concentration (D = 1.225), préparé avec de la soude à l'alcool et exempt de polysulfures. Il a été préparé suivant les indications de Classen (1). La liqueur a été filtrée rapidement, avec les précautions d'usage, pour éviter l'oxydation du sulfure. *Le cuivre dissous a été précipité de la liqueur filtrée par voie électrolytique.*

Résultats: 100 cc. de sulfure de sodium peuvent dissoudre au maximum 0 gr. 0032 de cuivre à l'état de sulfure.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du zinc à l'état de sulfure. — M. MEUNIER (*Comptes rendus* du 24 mai 1897, p. 1151). — Les analystes connaissent les difficultés qu'on éprouve quand on veut recueillir sur un filtre du sulfure de zinc précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide filtré est trouble et la filtration s'arrête bientôt ; il est impossible de recueillir et de laver convenablement le précipité. Pour éviter ces inconvénients, on a conseillé d'ajouter à la liqueur de zinc certaines substances, qui facilitent la précipitation, telles que le chlorure mercurique et le dithionate de potasse.

L'auteur a remarqué que l'on pouvait éviter tous ces inconvénients en n'employant pas un excès de réactif. Il opère de la manière suivante :

A la solution zincique, qui peut être froide, mais qu'il est préférable de faire tiédir, on ajoute de l'ammoniaque et, quand le précipité d'oxyde de zinc s'est formé, on continue à ajouter ce réactif, mais avec précaution et en agitant, pour n'employer que la quantité nécessaire à la redissolution du précipité. On fait ensuite passer le courant d'hydrogène sulfuré bulle à bulle, en ayant soin de l'arrêter aussitôt que la formation du sulfure de zinc est complète. Pour cela, dès que le précipité de sulfure de zinc ne paraît plus augmenter d'une manière sensible, on prélève quelques gouttes du liquide et on les applique sur une goutte de sulfate de fer placée sur une soucoupe de porcelaine ; dès qu'il existe la moindre quantité d'hydrogène sulfuré en excès, il se forme des flocons noirs de sulfure de fer. On sait, en effet, que le dosage volumétrique du zinc est basé sur ce fait que le

(1) Classen, analyse électrolytique quantitative, p. 198.

sulfure de fer ne prend pas naissance tant que le sulfure de zinc n'est pas complètement formé.

Le précipité de sulfure de zinc, obtenu comme il vient d'être dit, peut être facilement recueilli et lavé ; ces opérations se font plus rapidement avec des liqueurs chaudes. X. R.

Recherche des sulfocyanures dans les eaux potables. — M. A. BOURIEZ (*Journal de pharm. et de chim.*, 1er mai 1897, p. 451, d'après *Bull. Soc. Chim. du Nord de la France*). — C'est sur la présence des sulfocyanures dans les eaux potables qu'on se base pour en caractériser la contamination par le gaz d'éclairage, car ces sels se trouvent constamment dans les produits de distillation de la houille.

L'auteur résume de la façon suivante les précautions qu'il est nécessaire de prendre pour obtenir la réaction :

Un volume suffisant d'eau (5 à 10 litres) est amené par évaporation à 15 cc. environ ; ce résidu filtré est divisé en trois parties égales dans des tubes à essais contenant respectivement 1, 2 et 3 gouttes de solution officinale neutre de perchlorure de fer au dixième ; on ajoute ensuite dans chaque tube un égal volume d'éther. On peut conclure à la présence des sulfocyanures dans l'eau, si l'éther de l'un des tubes se colore en rouge carmin ; dans le cas contraire, on s'assure que la coloration n'apparaît pas par addition goutte à goutte de HCl au dixième. On peut alors conclure à leur absence. X. R.

Dosage de l'aldéhyde dans l'éther. — M. FRANÇOIS (*Journ. de pharm. et de chimie*, 1er juin 1897, p. 521). — L'éther officinal et même l'éther anesthésique contiennent presque toujours de l'aldéhyde ordinaire, et cette impureté existe en proportion très élevée dans les produits livrés à la pharmacie par l'industrie des produits chimiques. L'usage médical admet donc une proportion élevée d'impureté qui n'est pas tolérée dans l'alcool d'industrie destiné à la consommation de bouche. M. Adrian (1) a signalé cette présence constante de l'aldéhyde et a donné la méthode de recherche et de purification suivante : on fait passer dans l'éther refroidi un courant de gaz ammoniac sec ; il se forme des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque insolubles dans l'éther ; on peut ainsi déceler la présence de l'aldéhyde à partir de 0 gr. 50 p. 100.

Pour purifier l'éther de l'aldéhyde qu'il contient, on filtre l'aldéhydate d'ammoniaque formé après le passage du gaz ammoniac ; on élimine l'excédent de ce dernier et on rectifie.

(1) *Monit. scientif.*, 1894, p. 835.

L'auteur se sert, pour le dosage de l'aldéhyde dans l'éther, de l'action de la rosaniline bisulfitée et applique la méthode colorimétrique de Mohler, après lui avoir fait subir les modifications suivantes : le réactif de Mohler contient du bisulfite de soude et donne un précipité de sels sodiques par l'alcool fort et l'éther ; il ne se mélange pas à l'éther ; aussi, doit-on préparer le réactif avec une solution d'acide sulfureux et ajouter à l'éther, au moment de l'essai, son volume d'alcool à 95° exempt d'aldéhyde ; le mélange ainsi obtenu est limpide et se prête bien aux déterminations colorimétriques.

On prépare un réactif d'une sensibilité moyenne en employant :

Eau récemment saturée d'acide sulfureux. .	200 cc.
Solution de fuchsine à 1 p. 1000	30 cc.
Acide sulfurique à 66°.	3 cc.

Ce réactif est d'autant plus sensible qu'il contient moins de SO^4H^2, et sa sensibilité peut alors devenir exagérée.

Un mélange de 5 cc. éther pur, 5 cc. alcool à 95° pur et 7 cc. de réactif reste incolore pendant quinze minutes ; avec 5 cc. d'éther contenant plus de 1/10000e d'aldéhyde, le mélange se colore en rouge violet, d'autant plus intense qu'il y a plus d'aldéhyde, mais non proportionnellement à sa richesse.

Pour effectuer le dosage, on verse dans un premier tube à essai (type 1) 5 cc. d'alcool à 1/1000e d'aldéhyde et 5 cc. d'éther pur : dans un second tube (type 2), 5 cc. d'alcool à 1/10000e d'aldéhyde et 5 cc. d'éther pur, et enfin, dans un troisième tube, 5 cc. d'alcool à 95° pur et 5 cc. d'alcool à essayer ; on ajoute au même moment, dans chacun des tubes, 4 cc. de réactif ; on agite et on note l'heure. Après quinze minutes, on observe la coloration produite et on la compare au colorimètre avec le type duquel elle se rapproche le plus : soit un éther contenant plus de 1/1000e d'aldéhyde ; on observe au colorimètre le type sous 10 mm. d'épaisseur ; si N est l'épaisseur du liquide à analyser sous laquelle l'intensité colorimétrique est identique au type, la proportion x d'aldéhyde par litre sera donnée par la relation $\frac{x}{1000} = \frac{10 \text{ mm.}}{\text{N}}$, la teneur étant considérée comme proportionnelle à la coloration. Le rapport $\frac{10 \text{ mm.}}{\text{N}}$ indique la dilution à effectuer pour ramener l'éther à analyser à une teneur voisine de 1 gr. par litre.

On recommence un second dosage avec l'éther ainsi dilué, et le nouveau rapport $\frac{10}{\text{N}}$ permet d'effectuer une dilution plus précise et un troisième essai qui produit l'égalité des teintes. De la dilu-

tion totale ainsi effectuée, on déduit la teneur en aldéhyde de l'éther analysé.

Pour un éther contenant de 1/10000e à 1/1000e d'aldéhyde, on compare avec la solution à 1/10000e et on observe sous une épaisseur de 25 mm.

Pour préparer de l'éther exempt d'aldéhyde, l'auteur met 1000 gr. d'éther anhydre du commerce en contact avec 200 cc. de solution saturée de permanganate de potasse et 20 gr. de soude caustique ; après vingt-quatre heures et agitation fréquente, on décante l'éther ; on lui fait subir un second traitement semblable, puis on laisse l'éther filtré pendant vingt-quatre heures sur 50 gr. de chaux vive et 50 gr. de chlorure de calcium fondu ; on filtre et on distille.

Pour débarrasser *l'alcool de l'aldéhyde, du furfurol et des bases* qu'il contient, on ajoute à 1 litre d'alcool 10 cc. d'aniline, 10 cc. d'acide phosphorique à 45° Baumé, et on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant ; on distille ensuite.

X. R.

Dosage de la caféine dans le café. — M. TASSILLY (Extrait d'une thèse pour le grade de pharmacien). — Après avoir fait la description et la critique de tous les procédés de dosage de la caféine qui ont été proposés, M. Tassilly propose une méthode dans laquelle il s'est efforcé de réunir les avantages des procédés connus, tout en évitant les inconvénients qu'ils présentent.

Cette méthode consiste à traiter 10 gr. de café pulvérisé par 200 cc. d'eau bouillante ; après une infusion de dix minutes, on renouvelle deux fois cette opération ; puis on fait deux décoctions successives avec 200 cc. d'eau ; on réunit les cinq liqueurs filtrées, et on a 1 litre de liquide, qu'on sépare en deux parties ; chacune de ces parties est évaporée à siccité au bain-marie ; le résidu est ensuite repris par 1 à 2 cc. de SO^4H^2 dilué au dixième ; la pâte résultant de ce mélange est traitée par l'eau bouillante par petites portions, jusqu'à ce que le liquide ne trouble plus avec une goutte de solution concentrée de tannin (la solution de tannin peut être remplacée par une solution concentrée de vanadate d'ammoniaque, qui donne une coloration rouge avec la caféine).

Il ne reste plus qu'à extraire la caféine de cette liqueur sulfurique ; M. Tassilly procède à cette extraction par deux procédés différents :

1° Il évapore à siccité ; avant la fin de l'opération, il ajoute 20 gr. de sable quartzeux lavé et 2 gr. de magnésie calcinée ; il place le mélange bien sec dans un digesteur et traite à chaud par

100 gr. de chloroforme, pendant trois ou quatre heures, jusqu'à ce qu'une goutte du dissolvant, recueillie sur un verre de montre, s'évapore sans laisser de résidu; il évapore alors le chloroforme et pèse le résidu.

2° Il additionne d'ammoniaque la liqueur sulfurique; il agite ensuite avec du chloroforme, dans une boule à décanter, et il renouvelle cette opération plusieurs fois; lorsque le dissolvant n'entraîne plus rien, il distille la plus grande partie du chloroforme; il décante le restant; il rince deux ou trois fois avec du chloroforme; puis il réunit les liqueurs et évapore à l'air libre.

Cette deuxième méthode est plus longue et exige une plus grande quantité de chloroforme, mais elle donne un produit plus propre et un rendement plus abondant; ainsi, un café donnant 1 gr. 44 de caféine par la méthode à l'ammoniaque à froid ne donne que 1 gr. 36 par le procédé à chaud.

M. Tassilly s'est assuré qu'après l'épuisement à l'eau auquel il soumet le café, celui-ci ne contient plus de caféine; pour cela, il a traité le café épuisé, soit par le chloroforme à chaud en présence de la magnésie, soit par le salicylate de soude en solution aqueuse et le chloroforme; dans les deux cas, il n'a pu extraire de caféine, bien qu'opérant sur 25 gr. de café.

Analyse des extraits de viande. — M. BRUYLANTS (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1er juin 1897, p. 515). — ANALYSE QUALITATIVE. — 1° *Recherche des albumoses.* — On épuise une certaine quantité d'extrait de viande par l'alcool à 80 p. 100. On dissout le résidu dans l'eau distillée et on précipite la solution aqueuse par un excès de sulfate d'ammoniaque. On lave le précipité à l'aide d'une solution de sulfate d'ammoniaque et on le redissout dans l'eau. L'ammoniaque est chassée par un excès de carbonate de baryte, et le produit de la réaction est traité par l'eau, qui dissout la substance protéique; sur cette solution, décolorée au noir animal, on fait les réactions des albumoses, savoir: 1° précipité blanchâtre par le sulfate d'ammoniaque; 2° précipité grisâtre très abondant par le tannin; 3° précipité blanchâtre par le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique; 4° précipité jaunâtre, par l'acide picrique; 5° précipité blanc, par l'acétate de plomb; 6° coloration violet pourpre, par la potasse caustique et le sulfate de cuivre; 7° coloration rose, puis rouge et violette par le réactif de Millon.

2° *Recherche des peptones.* — La solution obtenue à l'aide de l'alcool à 80 p. 100 est évaporée; le résidu est repris par le moins possible d'alcool à 80 p. 100 et additionné d'alcool absolu en quantité telle que le liquide ait une teneur alcoolique de 93 à 94°.

Le précipité, qui se forme au bout de vingt-quatre heures, est recueilli, dissous de nouveau dans le moins possible d'alcool à 80° et reprécipité, comme ci-dessus, par l'alcool absolu. Le précipité est recueilli, redissous dans l'eau et traité par un léger excès de sous-acétate de plomb. La liqueur est débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré et décolorée au noir de sang. On recherche les peptones sur ce liquide au moyen des réactions suivantes : 1° tannin : précipité grisâtre, volumineux, soluble dans AzO^3H; 2° acide phospho-tungstique et SO^4H^2 dilué : précipité caséeux très abondant ; 3° iodure mercurico-potassique : précipité jaunâtre.

Analyse quantitative. — 10 gr. d'extrait sec ou 20 gr. d'extrait fluide sont dissous dans l'eau distillée. On recueille le résidu insoluble; on le lave à l'eau distillée; on le dessèche et on y dose l'azote par le procédé Kjeldahl. La solution est portée à l'ébullition, filtrée à chaud, et on dose l'azote dans le précipité recueilli, pour avoir la proportion d'albumine coagulable.

On évapore ensuite la solution au bain-marie, jusqu'à consistance d'extrait ferme, et on épuise celui-ci à plusieurs reprises par environ 100 cc. d'alcool à 80°. On obtient ainsi une solution *A* et un résidu *A*. La solution renferme les peptones, des substances azotées non albuminoïdes, des sels minéraux, du glucose, de l'acide sarcolactique, etc. : le résidu est formé de gélatine, d'albumoses, de substances azotées non albuminoïdes, de sels minéraux, etc.

Le résidu *A*, lavé à l'alcool à 80°, puis débarrassé à chaud de l'excès d'alcool, est redissous dans 60 cc. d'eau distillée, additionnée de 40 cc. d'alcool absolu, et abandonné pendant vingt-quatre heures. On obtient ainsi une solution *B* contenant les albumoses, des substances azotées non albuminoïdes, des sels minéraux, et un dépôt *B* renfermant quelques sels minéraux et de la gélatine. Le dépôt *B*, lavé à l'alcool à 40°, est desséché ; on y dose l'azote ; celui-ci, multiplé par 6.25, donne la proportion de gélatine.

La solution *B* et les liqueurs de lavage du précipité *B* sont réduites par évaporation à 10 cc. On verse ce résidu dans 3 fois son volume d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et additionnée d'un léger excès de ce sel. On chauffe à l'ébullition, puis on filtre. Le précipité d'albumoses est lavé avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque, puis redissous dans l'eau. La solution, dessalée par le carbonate barytique, sert au dosage de l'azote. En multipliant celui-ci par 6.25, on a le poids d'albumoses.

Le liquide provenant de la séparation des albumoses par le sulfate d'ammoniaque est dessalé à son tour et sert au dosage

de l'azote, dont la moitié environ appartient à des substances non albuminoïdes et l'autre moitié à des peptones.

La solution *A* est évaporée au bain-marie à consistance d'extrait; celui-ci est dissous dans le moins possible d'alcool à 80° et additionné d'alcool absolu, jusqu'à ce que le mélange renferme 93 à 94 p. 100 d'alcool. Au bout de vingt-quatre heures, on décante l'alcool et on traite une seconde fois le résidu comme ci-dessus. Le nouveau précipité est, enfin, dissous dans 100 cc. d'eau distillée et traité par un léger excès de sous-acétate de plomb. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre et on remet le précipité dans 100 cc. d'eau distillée. Les liqueurs provenant de ce traitement, additionnées des eaux de lavage du précipité plombique, sont débarrassées du plomb par l'hydrogène sulfuré, puis évaporées au bain-marie. On dose l'azote sur le résidu, et, en multipliant celui-ci par 6.25, on a la quantité de peptones.

Les solutions alcooliques à 93-94° sont évaporées et l'azote dosé dans le résidu. Il appartient à des substances azotées non albuminoïdes.

Voici l'analyse de l'extrait de viande Liebig opérée par cette méthode :

		GRAMMES
Eau		16.75
Chlorure de sodium		2.95
Autres sels minéraux		18.24
Substances insolubles dans l'eau		Néant
Matières organiques		62.06
		100.00
Azote total	9.30	
Azote ammoniacal et urique	0.60	5.09
— du précipité plombique	0.65	
— non albuminoïde; de l'alcool à 80°	0.15	
— en solution dans l'alcool fort	3.69	
— de la gélatine	0.19	3.93
— des albumoses	0.80	
— des peptones	2 94	
Matières protéiques solubles totales	24.56	

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation qualitative et quantitative du baryum, du strontium et du calcium. — M. S. G. RAWSON (*Chemical News*, 21 mai 1897, p. 247). — Cette méthode est basée sur l'insolubilité des nitrates de baryum et de strontium dans AzO^3H concentré et sur la solubilité du nitrate de calcium dans cet acide.

Pour la détermination quantitative de ces composés, on emploie la marche suivante : les carbonates sont évaporés à sec dans

*

une capsule de porcelaine placée sur un bain-marie. On ajoute ensuite sur le résidu AzO^3H (D = 1.46, ce qui correspond à 80 p. 100 d'acide) ; pour un dosage peu rigoureux, l'acide de densité 1.42 suffit amplement ; on agite ; les cristaux se déposent rapidement ; on filtre sur un double filtre en papier, préalablement humecté avec de l'acide concentré ; on répète ce lavage plusieurs fois, pour éliminer complètement la chaux.

Le filtratum est évaporé à sec ; le résidu est repris par H Cl et la chaux précipitée à l'état d'oxalate ; ou bien l'évaporation est faite avec SO^4H^2, et, après calcination, on pèse à l'état de sulfate.

Les cristaux des nitrates restés sur le filtre sont redissous dans l'eau et la solution est rendue alcaline avec l'ammoniaque, puis acidifiée par l'acide acétique ; on précipite le baryum à l'état de chromate. Après filtration et lavages, le filtratum est additionné d'HCl et d'alcool pour réduire l'excès de chromate et éliminer le chrome par l'ammoniaque sous forme d'oxyde. Après filtration, on évapore la liqueur filtrée dans une capsule au bain-marie, avec addition de SO^4H^2. Le résidu est traité par l'alcool dilué. On lave et on pèse le sulfate de strontium.

Deux analyses d'un semblable mélange ont été faites par ce procédé ; les résultats suivants ont été obtenus :

	I		II	
	Employé.	Trouvé.	Employé.	Trouvé.
Carbonate de baryte . .	0.5393	0.5379	0.2127	0.2130
— de strontium.	0.2578	0.2584	0.4583	0.4576
— de chaux . .	0.5473	0.5470	0.2773	0.2780

Pour une détermination qualitative, le procédé peut être de beaucoup simplifié : les carbonates, après le traitement par le minimum d'AzO^3H, sont évaporés à complète siccité, le résidu traité par AzO^3H concentré, filtré comme précédemment, les nitrates insolubles lavés par décantation. On dilue assez fortement le filtratum ; on neutralise par l'ammoniaque et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le résidu laissé sur le filtre est dissous dans l'eau froide pour éviter de déchirer le filtre ; la solution obtenue est rendue alcaline par l'ammoniaque et acidifiée par l'acide acétique ; le baryum est ensuite séparé à l'état de chromate ; le chrome est éliminé comme il est dit plus haut. La solution restant de nitrate de strontium est additionnée de quelques gouttes de SO^4H^2, chauffée et additionnée d'alcool si c'est nécessaire ; le strontium se précipitera à l'état de sulfate. La séparation du chrome n'est cependant pas toujours nécessaire.

H. C.

Séparation du bismuth et du plomb. — MM. A. L. BENKERT et Ed. F. SMITH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1053). — Dans cette méthode, au lieu de procéder comme Herzog, qui proposait la séparation sous forme d'acétate, les auteurs préfèrent précipiter le bismuth sous forme de formiate basique.

On précipite le mélange de nitrate de plomb et de nitrate de bismuth, après dilution et presque complète neutralisation par le carbonate de sodium, par un excès de solution de formiate de sodium (D = 1.084) et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide formique. On dilue au volume de 250 cc. On chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition, qui est maintenue *pendant cinq minutes*. Le précipité obtenu est filtré à chaud. Le formiate basique se sépare facilement et se lave très bien si l'ébullition n'a pas été trop longue. On lave à l'eau chaude ; on dissout dans AzO^3H dilué et on reprécipite par le carbonate d'ammoniaque.

Dans le cas où l'oxyde de bismuth obtenu par calcination contiendrait un peu de plomb, on répète l'opération précédente.

P. T.

Séparation du vanadium d'avec l'arsenic. — MM. Ch. FIELD et Ed. F. SMITH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1051). — La méthode décrite ci-dessous a donné d'excellents résultats dans l'analyse de la vanadite :

On pèse 0 gr. 25 de produit finement pulvérisé et séché à l'air. On les introduit dans une nacelle de porcelaine, qui est placée dans un tube à combustion. On chauffe ensuite doucement dans un courant de gaz H Cl desséché.

Par ce traitement, on entraîne à l'état de chlorures le vanadium et l'arsenic, et il reste dans la nacelle du phosphate et du chlorure de plomb.

Les chlorures de vanadium et d'arsenic sont reçus dans un récipient, rendus alcalins et mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque. On précipite ensuite les sulfures par un acide dilué. On filtre ; on lave à l'alcool, au sulfure de carbone et à l'éther ; puis on dessèche à 100 degrés. Le mélange des sulfures, ainsi desséché, est introduit dans une nacelle de porcelaine, placée dans un tube à combustion. On fait ensuite passer, à la température ordinaire, un courant de gaz H Cl desséché. Dans ces conditions, tout le sulfure d'arsenic est entraîné. Les dernières traces peuvent être chassées à une température inférieure à 150 degrés. Le sulfure de vanadium reste sous forme de poudre brune dans la nacelle. Les sulfures ainsi séparés sont transformés en oxydes et dosés suivant les procédés connus. P. T.

Dosage du carbone dans le fer doux. — M. B. S. SUMMERS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1087). — L'auteur emploie la méthode de combustion dans l'oxygène, ayant reconnu que, dans certains cas, la méthode à l'acide chromique ne donne pas de bons résultats (fers riches en graphite).

L'appareil consiste en un tube de platine parfaitement étanche et soudé à l'or. A chaque extrémité sont brasés deux tubes de cuivre, entourant le tube de platine et dans lesquels circule un courant d'eau froide. Malgré cela, on a constaté que l'air circulant à travers la partie chauffée du tube pouvait, par son passage, calciner en partie les bouchons. L'auteur évite cet inconvénient par le dispositif représenté dans la figure 3.

La partie A, en forme d'entonnoir, est remplie d'asbeste calcinée ; le tout s'enlève avec les bouchons.

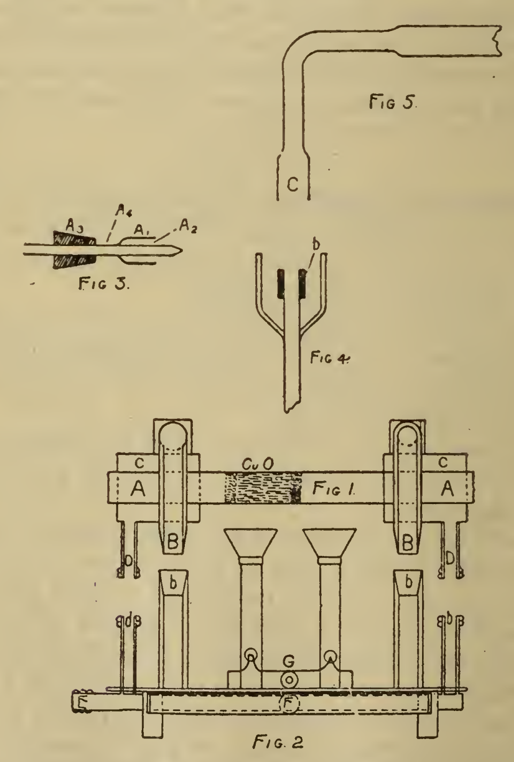


Fig. 1. — AA, tube en platine; BB, support et sortie d'eau ; CC, tubes réfrigérants; DD, entrées d'eau.

Fig. 2. — *bb*, supports pour BB ; *dd*, tubes d'arrivée d'eau alimentant DD ; E, entrée principale de l'eau ; F, tuyau principal; G, entrée du gaz.

Fig. 3. — A_3, bouchon ; A_1, entonnoir en verre contenant l'asbeste ; A_2 A_4, tube de sortie.

Fig. 4 et 5. — Montrent le dispositif du joint au mercure.

L'oxygène passe d'abord à travers un grand tube en U contenant, dans une de ses branches, de la potasse caustique et, dans l'autre, du chlorure de calcium fondu.

La première branche communique avec un flacon à SO^4H^2 concentré, et la seconde avec le tube à combustion. Après ce dernier, se trouve un second tube en U, en verre épais, sur chaque branche duquel sont soudés deux tubes horizontaux contenant, le premier, du chlorure cuivreux anhydre et du sulfate de cuivre anhydre, et le deuxième, du chlorure de calcium, traité au préalable par CO^2. Le tube en U sert lui-même de récipient à SO^4H^2.

La connexion avec les tubes de Geissler est établie au moyen de joints au mercure, qui ont l'avantage de faciliter l'enlèvement des tubes et de donner un joint parfait. (Fig. 4 et 5.) L'extrémité du tube de Geissler plonge à l'intérieur de l'entonnoir rempli de mercure. Un petit morceau de tube de caoutchouc fait joint entre le tube de dégagement et le tube de Geissler élargi.

Avec cet appareil, les produits les plus réfractaires sont brûlés en une heure et demie. P. T.

Dosage du soufre dans la fonte. — M. Francis C. Phillipps (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 1079). — Le dosage du soufre dans la fonte blanche, par dégagement de l'acide sulfhydrique, oxydation ultérieure et précipitation finale à l'état de sulfate de baryte, donne toujours, d'après l'auteur, des résultats trop faibles.

Si les gaz dégagés pendant la dissolution de la fonte dans HCl traversent un tube de porcelaine chauffé au rouge, les composés organiques sulfurés qui, dans le premier cas, ne sont pas dosés, sont décomposés et presque tout le soufre est converti en hydrogène sulfuré.

La méthode suivante peut être suivie avec avantage dans l'analyse de certaines espèces de fonte.

Une condition indispensable de succès est d'amener la fonte à un état de finesse extrêmement grand. Pour les fontes blanches, on les pulvérise au mortier d'acier, jusqu'à ce que la poudre obtenue passe à travers un tissu d'étamine. Quelques fontes grises ne pouvant pas se broyer facilement, cette méthode ne peut pas leur être appliquée.

Le mode opératoire employé est le suivant :

Fonte blanche. — On mélange intimement environ 0 gr. 5 à 1 gr. de fonte finement pulvérisée et tamisée avec 8 gr. du mélange suivant : 45 parties de peroxyde de sodium, 45 parties de nitrate de sodium et 10 parties de carbonate de sodium ; ou avec 4 gr. de carbonate de sodium et 4 gr. de nitrate de sodium.

On introduit le tout dans un creuset en platine et on chauffe pendant vingt minutes. La réaction est quelquefois violente. Après refroidissement, le contenu est dissous dans l'eau, la solution décantée et le résidu est pulvérisé, pendant qu'il est humide, dans un mortier. La solution et le résidu sont alors mis en digestion au bain-marie, dans un vase conique, pendant une heure, après addition de 2 cc. d'eau bromée concentrée. On filtre et on acidule avec H Cl; on évapore à sec pour séparer un peu de silice dissoute, et on détermine SO^4H^2 dans le filtratum par le procédé ordinaire. Le sulfate de baryte obtenu est toujours blanc. Si l'on n'emploie pas de peroxyde de sodium, le creuset doit être chauffé plus longtemps et une partie du carbone peut rester non oxydée.

Ferromanganèse. — Dans le cas des ferromanganèses, il vaut mieux employer un mélange à parties égales de nitrate et de carbonate de sodium.

On prend 10 gr. du mélange, que l'on divise en deux portions; l'une est fondue dans un creuset ; l'autre est mélangée avec 2 gr. ou 2 gr. 5 de la fonte finement pulvérisée.

On introduit ce dernier mélange, par petites portions, dans la première partie déjà fondue.

Cette méthode donne des résultats supérieurs à ceux obtenus par dissolution et oxydation dans AzO^3H.

La présence des composés sulfurés dans le gaz d'éclairage de houille exclut son emploi dans l'application de cette méthode.

P. T.

Analyse des miniums. — M. D. WOODMAN (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 339). — L'auteur dose la litharge existant dans le minium (Pb^3O^4 ou $2PbO.PbO^2$), à l'état non combiné, par digestion dans une solution saturée d'acétate de plomb, dans laquelle elle est soluble.

L'auteur a analysé ainsi un certain nombre d'échantillons et a trouvé des quantités extrêmement variables de litharge non combinée dans la plupart des échantillons commerciaux, quantités allant de 8 à 59 p. 100.

Cela est dû à l'imperfection des moyens d'oxydation employés en fabrication.

Dans les méthodes ordinairement suivies, aucune différence n'est faite entre la litharge combinée et la litharge non combinée. L'auteur propose donc d'analyser le minium par dosage du peroxyde PbO^2, qui sera transformé par le calcul en minium correspondant, et par dosage de la litharge non combinée, par dissolution dans l'acétate de plomb. P. T.

Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates. — M. N. BLATTNER (*Chem. Zeit.*, 26 mai 1897). — L'auteur a été chargé, par un groupe d'intéressés dans l'industrie du phosphate, d'étudier et de critiquer les méthodes existantes dans les différents pays, pour le dosage du fer et de l'alumine dans les différents phosphates naturels. Il a entrepris ce travail avec M. J. Brasseur.

Ces chimistes ont étudié la méthode de Maret et Delattre (très employée en France), la méthode de E. Glaser, la méthode de H. Lasne, et, enfin, celle publiée au mois de décembre dernier par V. Grueber.

Voici les conclusions de leur travail :

1° La méthode Maret et Delattre donne des résultats absolument faux pour l'alumine, résultats qui, d'ordinaire, sont trop faibles.

2° La méthode de E. Glaser, pour doser séparément l'oxyde de fer et l'alumine, peut donner des résultats exacts. Mais, si les phosphates contiennent du manganèse, ce dernier se trouve dans le précipité et compte comme alumine ; c'est pourquoi, dans ce cas, les résultats sont élevés.

3° La méthode de H. Lasne donne des résultats d'une justesse absolue, si l'on opère avec des réactifs d'une pureté convenable. C'est la méthode la plus juste des méthodes connues jusqu'à ce jour, dans laquelle tout a été prévu, jusque dans les plus petits détails ; elle peut être proposée comme exemple.

4° La méthode de V. Grueber paraît être la méthode abrégée et incomplète de H. Lasne. Sous la forme parue dans l'original, elle donne des résultats tout à fait faux, et cela, pour plusieurs causes.

V. Grueber a analysé des phosphates synthétiques auxquels il manquait des substances se trouvant dans les phosphates naturels. Son précipité de phosphate d'alumine est d'une composition irrégulière et variable, qui dépend de la nature du phosphate ; dans les craies phosphatées, contenant 0.5 p. 100 d'alumine, on n'obtient aucun précipité.

M. Blattner doit publier le détail de ses recherches sur ce sujet.

Essai de l'acide lactique. — MM. F. ULZER et H. SEIDEL (*Apotheker Zeit.*, 1897, p: 353). — Pour doser l'acide lactique, les auteurs le transforment en acide oxalique par oxydation et de la manière suivante :

On dissout environ 1 gr. d'acide lactique dans 100 cc. d'eau ; on mélange avec 3 gr. de potasse caustique, dissoute dans le moins possible d'eau, et on ajoute une solution à 5 p. 100 de

permanganate de potasse, en agitant continuellement, jusqu'à ce que le liquide ne prenne plus une teinte verte, mais une couleur violet foncé qui persiste. On chauffe ensuite à l'ébullition, pendant laquelle la précipitation du peroxyde de manganèse a lieu ; la couleur violet foncé doit persister.

La liqueur est ensuite refroidie, puis mélangée avec de l'eau oxygénée jusqu'à ce que la solution qui surnage le peroxyde de manganèse soit tout à fait incolore; on chauffe encore un peu ; le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante, et l'acide oxalique contenu dans le filtratum est précipité à l'état d'oxalate de calcium, après acidification par l'acide acétique; le précipité est chauffé au rouge et titré avec H Cl, ou la liqueur filtrée est, après une forte acidification par SO^4H^2 dilué, titrée par le permanganate de potasse. C. F.

Caractérisation de la quinine. — M. F. S. HYDE (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 331). — L'auteur modifie ainsi l'essai de la quinine :

On introduit 3 à 5 milligr. de sulfate de quinine dans un tube à essai ; on ajoute environ 5 cc. d'eau distillée ; on acidule avec 1 *goutte* de SO^4H^2 dilué au quart, qui dissout immédiatement le sulfate de quinine avec une fluorescence bleue.

Puis, on ajoute une solution filtrée d'hypochlorite de chaux, jusqu'à exacte disparition de toute fluorescence, et apparition d'une faible teinte jaune d'or. On ajoute alors quelques gouttes d'ammoniaque diluée au tiers ; il se produit aussitôt une coloration vert émeraude caractéristique, plus belle que celle obtenue par l'eau bromée.

Si l'on ajoute un léger excès de SO^4H^2 dilué à cette solution verte, il se produit une coloration rouge sang.

L'hypochlorite de soude donne des résultats incertains.

P. T.

Une nouvelle classe de combinaisons des corps albuminoïdes. — M. F. BLUM (*Apotheker Zeit.*, 1897, p. 153). — Lorsqu'on délaie le blanc d'œufs frais dans l'eau, il se forme un précipité de globuline, et la liqueur filtrée renferme des albumines solubles, qui précipitent en flocons volumineux sous l'action de la chaleur. Or, cette albumine perd sa propriété de se coaguler, si on lui ajoute quelques gouttes de formol à 40 p. 100. Si l'on concentre à l'ébullition, l'aldéhyde formique est chassée, et néanmoins le mélange conserve son incoagulabilité. La solution exempte de formaldéhyde est limpide et plus ou moins colorée en jaune brun après concentration. Elle a un goût très fai-

blement douceâtre, l'odeur propre au blanc d'œuf frais. Séchée dans le vide, elle est transparente, jaune clair, soluble dans l'eau bouillante, même après addition d'une solution concentrée de sel marin ou de sulfate de soude. La réaction de la solution est neutre. Vis-à-vis des réactifs, elle se comporte de la façon suivante : avec quelques gouttes de sulfate de cuivre et de soude, on obtient graduellement la coloration violet intense du biuret. Les acides acétique et sulfurique concentrés donnent une coloration rougeâtre. Cette albumine ne donne pas la réaction de la xanthoprotéine, ni celle de Millon. Les acides minéraux, de même que l'acide acétique, précipitent le blanc d'œuf ; il est soluble à nouveau dans un excès de précipitant. L'alcool absolu et l'acétone précipitent la nouvelle albumine de ses solutions à 10 et 20 p. 100 en petits flocons blancs, solubles à nouveau par addition de quelques gouttes d'eau.

D'après l'opinion de l'auteur, la formaldéhyde s'est combinée avec l'albumine, avec élimination d'eau, pour former ce nouveau corps albuminoïde, qui est un dérivé méthylique de l'albumine.

Les propriétés à remarquer de ce corps sont :

Incoagulabilité à l'ébullition. — Solubilité très grande dans l'eau. — Précipitation par les acides, l'alcool, l'acétone, avec redissolution possible par addition d'eau. C. F.

Réaction de l'huile de sésame. — M. SOLTSIEN (*Schweizerische Wochenschrift f. Chem. und. Pharm.*, 1897, p. 264, d'après *Pharm. Centralhalle*). — L'auteur recommande la réaction suivante : on introduit dans un tube à essai une partie d'huile ou graisse à essayer, puis on ajoute 1/3 ou 1/4 de chlorure stanneux dissous dans HCl. On agite fortement et on place le tube dans un bain-marie chaud. Le chlorure stanneux se sépare et prend une couleur rouge s'il y a de l'huile de sésame. L'huile d'olive pure et d'autres huiles végétales ne donnent pas de réaction.

Cette réaction est absolument semblable à celle de Baudoin et ne donne pas de meilleurs résultats que celle-ci.

Différenciation de l'huile de lin cuite d'avec l'huile non cuite (*Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 342).—Pour préparer un vernis à l'huile de lin, séchant rapidement, on chauffe ordinairement l'huile avec les oxydes de zinc, de plomb ou de manganèse. Le métal s'y dissout partiellement. Aussi, après l'ébullition du vernis avec AzO^3H dilué ou avec l'acide acétique, on peut facilement reconnaître le métal dans la solution obtenue, et, par cela même,

établir l'identité de l'huile de lin cuite. Actuellement, l'Angleterre livre au commerce une huile de lin qui possède des propriétés siccatives très rapides et est obtenue par un traitement par l'oxygène atmosphérique dans des appareils spéciaux.

Pour distinguer cette huile de l'huile de lin ordinaire, G. Morpurgo (*Chem. Zeit.*, 1897, *Rép.* 36) recommande la méthode suivante : 20 gr. de l'huile à essayer sont saponifiés avec un excès de lessive de soude ; la solution aqueuse claire est mélangée avec du chlorure de sodium, jusqu'à ce que la séparation du savon soit terminée. On laisse reposer le mélange, et, après dépôt du savon, le liquide est filtré. Lorsqu'on acidifie fortement la solution filtrée et claire par l'acide acétique, le liquide devient trouble, si l'huile est cuite, tandis qu'il demeure clair ou presque clair si elle n'est pas cuite.

Le savon de l'huile cuite reste partiellement en solution, même en présence d'un excès de sel marin. C. F.

Dosage du sucre dans l'urine. — M. le Dr K. LEHMANN (*Pharm. Post*, 1897, p. 231). — A l'une des dernières séances de la Société de physique et de médecine de Wurzbourg, Lehmann a indiqué le procédé suivant pour le dosage du sucre dans l'urine.

Une quantité mesurée de liqueur de Fehling, de titre exactement connu, est mélangée à une quantité également mesurée d'urine sucrée, et le mélange porté à l'ébullition pendant deux minutes. On filtre ensuite et on étend le filtrat à 250 cc. avec de l'eau. On prélève 50 cc. de liquide et on additionne de SO^4H^2, d'iodure de potassium et d'un peu d'empois d'amidon. L'iode mis en liberté est titré par la solution N/10 d'hyposulfite de soude. La réaction est la suivante :

$$2\,CuSO^4 + 4\,KI = 2\,CuI + 2\,I + 2\,K^2SO^4$$

Le procédé se recommande par sa rapidité et son exactitude.

C. F.

Coloration et conservation des éléments organisés de l'urine (*Rundschau*, 1897, p. 308). — Jakobsohn, dans le *Pharm. Centralhalle*, recommande, comme le meilleur moyen à employer pour colorer les épithéliums de l'urine, la solution à 1 p. 100 de sulfoalizarate de soude (1 goutte pour 1 goutte de sédiment fraîchement centrifugé). Le procédé de Bohland est le plus convenable pour la conservation du sédiment. Enfin, le thymol est parfaitement approprié à la conservation de l'urine.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

L'Électrométallurgie, *voie humide et voie sèche; phénomènes électrothermiques*, par M. A. Minet. 1 vol. de 195 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson éditeurs). *Prix : 2 fr. 50.*

L'Électrométallurgie est une science dont les applications ont pris, dans ces dernières années, un grand développement; le présent ouvrage a pour but de donner des renseignements complets sur les principaux procédés déjà en usage, et d'indiquer la voie pour la réalisation de nouveaux progrès.

L'auteur, au début, après quelques définitions importantes, rappelle les *lois générales de l'électrolyse;* il divise ensuite son étude en deux parties : l'Électrométallurgie par voie humide; l'Électrométallurgie par voie sèche.

Dans la première partie sont compris : les revêtements métalliques, l'affinage des métaux (cuivre, plomb, argent, nickel) et le traitement des minerais; l'*Électrolyse des sels en dissolution* sert de base aux méthodes qui y sont décrites.

La deuxième partie renferme : *l'Électrolyse des sels anhydres à l'état de fusion ignée*, appliquée à la production des métaux : aluminium, magnésium, sodium, lithium, zinc; les *Phénomènes électrothermiques*, où l'électricité joue surtout le rôle d'agent calorique, appliqués à la fusion des métaux, oxydes réfractaires, et tout dernièrement à la production des carbures métalliques.

M. Minet cite un grand nombre de savants et d'ingénieurs qui se sont occupés de ces questions, et l'on peut dire que son travail donne un aperçu rigoureux de l'état actuel de l'Électrométallurgie.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Les fonctionnaires commerçants. — Nous empruntons aux *Débats* du 1er juin l'entrefilet suivant :

« Au mois de février dernier, un député, M. Achille Adam, a eu « l'occasion d'entretenir la Chambre des députés des fonctionnaires « qui jugent bon et profitable de s'occuper d'opérations commerciales « en même temps et souvent un peu plus que de leur charge officielle. « On a été surpris d'apprendre qu'il y avait, en France, des secrétaires « généraux de préfecture et des magistrats courtiers en vins ou en « huiles, des sous-préfets qui employaient leurs loisirs administratifs à « placer des draps, sans parler des instituteurs qui, moyennant une « commission, facilitaient la vente des machines à coudre. M. Achille « Adam évaluait à plusieurs centaines le nombre des fonctionnaires « qui pratiquaient notoirement cet étrange cumul. Un journal spécial, « le *Bulletin des Halles et Marchés*, procéda à une enquête qui confirma « les révélations faites à la Chambre. Il y avait évidemment des « mesures à prendre pour mettre fin à cet abus. Et, d'abord, il était « inadmissible que ces fonctionnaires commerçants eussent sur leurs « concurrents l'avantage et le privilège de ne point payer patente. Il « paraît que M. le Ministre des finances s'est préoccupé d'y mettre

« ordre. On signale un secrétaire d'une des sous-préfectures du Nord, à « qui la patente vient d'être imposée. Il n'est pas douteux que tous les « fonctionnaires qui sont dans le même cas subiront la même loi.

« Mais cela ne suffit pas. Il faut que les fonctionnaires commerçants, « patentés ou non, soient mis en demeure d'opter entre leur fonction « et leur négoce, entre le service de l'État et celui de leur clientèle. On « nous assure que l'administration des contributions directes a reçu « des instructions, en vertu desquelles elle aura à informer les préfets « de tous les cas de cumul qu'elle aura été à même de constater. Il « restera ensuite aux ministres compétents à inviter leurs subordonnés « à faire leur choix. Et le plus tôt sera le mieux. »

Nous ne pouvons que nous associer au vœu exprimé par notre confrère de la grande presse. Depuis longtemps, les chimistes, dont les *Annales* sont l'organe, protestent contre les agissements des fonctionnaires, professeurs ou autres, qui font des analyses payantes pour le public dans les laboratoires de l'administration à laquelle ils appartiennent et qui même, dans certains cas, rédigent leurs bulletins d'analyses sur du papier portant, comme en-tête, le nom de l'établissement auquel ils sont attachés; s'il est vrai que, ainsi que nous l'avons lu récemment dans un autre journal, le gouvernement se soit préoccupé de cette grave question de la concurrence faite à l'industrie privée par des fonctionnaires rétribués sur le budget de l'État et n'ayant à payer ni patente ni loyer, et s'il est exact qu'il soit disposé à sévir contre ceux de ces fonctionnaires qui ne seraient pas disposés à se cantonner dans leurs attributions, il fait bonne justice et mérite l'approbation de tous ceux qui ne s'inspirent d'aucune autre considération que de celles qui sont basées sur l'équité.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 1er février 1897 au 27 février 1897 (1).

263.782. — 6 février 1897. — **Société Gin et Leleux.** — Procédé nouveau de fabrication du phosphore par le traitement au four électrique des phosphates naturels ou des scories de déphosphoration.

263.822. — 8 février 1897. — **Zacher.** — Procédé pour la fabrication de l'acide oxalique.

264.134. — 17 février 1897. — **Knop.** — Nouveau procédé pour produire des azotites.

264.490. — 27 février 1897. — **Huntington et Heberlein.** — Perfectionnements dans le traitement des minerais de plomb sulfuré avant leur fusion, ce procédé permettant d'obtenir incidemment de l'acide sulfureux.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

10115. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Procédé industriel d'analyse des minerais oxydés de zinc;

Par M. P. TRUCHOT.

La méthode d'analyse que nous proposons dans cet article ne contient en elle-même, à part quelques légères modifications de détail, aucune nouveauté. Elle consiste simplement en l'application de méthodes volumétriques, dont l'exactitude, suffisamment grande pour l'emploi industriel, permet d'exécuter rapidement l'analyse d'un minerai de zinc.

Les principaux minerais oxydés de zinc sont : la *calamine* pure, constituée par du silicate de zinc, et la *smithsonite*, formée de carbonate de zinc.

La calamine ordinaire est le plus souvent un mélange des deux espèces.

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

Le minerai est d'abord réduit en poudre fine, porphyrisé, puis desséché à l'étuve à 100-105 degrés.

Humidité. — L'humidité est dosée sur 5 gr. du minerai concassé, par dessiccation à 100-105 degrés, jusqu'à poids constant. On pèse ensuite 5 ou 10 gr. du minerai desséché et porphyrisé.

Résidu insoluble. — La prise d'essai, placée dans une capsule à fond plat, est attaquée par 100 cc. d'acide chlorhydrique pur, en ayant soin de la recouvrir d'un entonnoir, pour empêcher toute perte par projection, le dégagement d'acide carbonique étant parfois assez violent.

On chauffe ensuite au bain de sable et on évapore à siccité pour insolubiliser complètement la silice. On humecte à plusieurs reprises avec quelques gouttes d'eau, et on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs acides. On reprend le résidu par de l'acide sulfurique dilué au dixième et on chauffe jusqu'à dégagement de fumées blanches d'acide sulfurique. On précipite ainsi la totalité du plomb à l'état de sulfate de plomb. On ajoute ensuite environ 30 cc. d'acide sulfurique dilué; on chauffe et on filtre.

Le filtre est lavé à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique très dilué, puis finalement à l'alcool. Cette partie du filtratum ne doit pas être mélangée avec la solution sulfurique.

Le résidu est donc constitué par le résidu proprement dit (sable, silice, etc.) et par du sulfate de plomb.

On fait alors bouillir doucement ce résidu, on l'introduit dans un vase conique, avec une solution d'acétate de soude ou d'ammoniaque. Le sulfate de plomb se dissout intégralement; on filtre

et on lave. Le filtre est desséché et finalement calciné et pesé. On a ainsi le poids du résidu insoluble.

Dosage du plomb. — La solution acétique du sulfate de plomb est précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb obtenu est filtré, lavé et calciné au creuset de Röse dans un courant d'hydrogène.

La solution sulfurique initiale est alors traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite les métaux des cinquième et sixième groupes, s'ils sont présents.

Le précipité, s'il y a intérêt à l'analyser, est traité selon le procédé ordinaire. Après lavage, il est mis en digestion au bain-marie, dans une solution de sulfure de sodium, pendant une heure. Au bout de ce temps, on filtre. Le filtrat contient l'arsenic, l'antimoine, etc., et le précipité, le bismuth, le cuivre et le cadmium. On les sépare par les procédés connus.

Nous avons donc, après le traitement par le gaz sulfhydrique, une liqueur contenant tous les métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, ainsi que la chaux, la magnésie, etc. On complète à un volume de 500 cc., après ébullition avec un peu d'acide chlorhydrique et séparation du soufre.

Dosage du fer. — On prélève un volume de liquide correspondant à 2 gr. 5 du minerai. On ajoute quelques fragments de zinc distillé pur, et, après complète réduction, on titre avec une solution de permanganate de potassium titrée.

Dosage du manganèse. — On prélève un volume correspondant à 1 ou 2 gr. du minerai, selon sa teneur présumée, qu'on introduit dans une fiole jaugée de 250 cc. On ajoute environ 5 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et on verse peu à peu du carbonate de soude pulvérisé jusqu'à non-effervescence, puis on termine la neutralisation avec une solution faible de carbonate de soude, jusqu'à production d'un louche persistant, sans trace apparente de précipité. On porte ensuite lentement à l'ébullition, en agitant à plusieurs reprises. Il se forme un précipité de carbonate basique de fer. On laisse refroidir; on complète et on filtre. On prélève un volume correspondant à 0 gr. 5 du minerai. On fait bouillir et on titre avec la même solution de permanganate indiquée plus haut, jusqu'à coloration rose persistante. Le manganèse est totalement précipité à l'état de bioxyde de manganèse.

En multipliant le titre en fer correspondant par 0.2946, on obtient le titre en manganèse.

Dosage du zinc. — On prend un volume de liquide initial correspondant à 1 gr. 25 du minerai, que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 cc. On ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et on fait bouillir de façon à peroxyder le fer; quand le mi-

nerai contient du manganèse, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique bromé; on laisse refroidir et on ajoute 20 cc. d'une solution saturée à froid de carbonate d'ammoniaque et 40 cc. d'ammoniaque; on agite et on complète à 250 cc.; on filtre; on prélève 100 cc. du filtratum; on étend à 500 cc. avec l'eau distillée et on titre avec une solution de sulfure de sodium titrée.

Pour les minerais pauvres, on peut prendre une prise d'essai correspondant à 1 gr. du minerai.

Le meilleur indicateur de la réaction finale est celui indiqué par Frésénius : humecter une feuille de papier filtre avec une dissolution d'acétate neutre de plomb, verser dessus quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque; il se forme une couche de carbonate de plomb. On essore ce papier sur du papier filtre. Les essais se font alors en prélevant une goutte du liquide, qu'on dépose sur un morceau de papier filtre, posé au préalable sur le papier sensible, et qui fait office de filtre. Dès qu'il y a excès de sulfure de sodium, il se forme, sur le papier sensible, une tache brune de sulfure de plomb. On peut prendre aussi, comme indicateur, une solution de nitroprussiate de sodium; on ajoute du sulfure de sodium jusqu'à légère coloration violette.

Dosage de la chaux. — On traite une quantité correspondant à 2 gr. 5 ou 3 gr. du minerai; après neutralisation préalable par l'ammoniaque, par un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, on fait un volume de 500 cc. et on filtre; on prélève un volume correspondant à 2 gr. du minerai; on acidifie par l'acide chlorhydrique; on fait bouillir, et on filtre, afin de séparer le soufre; on lave et on précipite, après avoir rendu légèrement ammoniacal, par un léger excès d'oxalate d'ammoniaque. On a ajouté au préalable un peu de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'excès d'oxalate d'ammoniaque a pour but de maintenir l'oxalate de magnésie en solution. On fait bouillir; on laisse refroidir et on filtre en observant les précautions ordinaires. On lave soigneusement et on redissout l'oxalate de chaux sur le filtre par l'acide sulfurique dilué au dixième; on lave et on titre, dans la liqueur filtrée, l'acide oxalique mis en liberté, par la liqueur titrée de permanganate de potassium. De la quantité d'acide oxalique ainsi obtenu, on déduit, par le calcul, la quantité de chaux correspondante.

Dosage de la magnésie. — La magnésie peut être dosée dans le liquide filtré provenant de la précipitation de l'oxalate de chaux, par la méthode ordinaire de précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Dosage de l'acide carbonique. — L'acide carbonique se dose sur 0 gr. 25 ou 0 gr. 50, selon la teneur présumée du minerai; la meil-

leure méthode est basée sur l'absorption de l'acide carbonique par une solution de potasse.

L'augmentation de poids donne la teneur en acide carbonique. On voit, d'après ce qui précède, qu'à l'aide de deux solutions titrées, l'une de sulfure de sodium, l'autre de permanganate de potasse, on peut doser rapidement les principaux éléments d'un minerai de zinc.

On emploie donc :

1° Une solution de sulfure de sodium à 100 gr. par litre, titrée à l'aide de zinc pur ;

2° Une solution de permanganate de potassium à environ 5 gr. par litre, titrée : *a*) à l'aide de fer métallique pur, ce qui donne la valeur correspondante du cc. en fer ; *b*) par du sulfate de manganèse pur ou en multipliant le titre en fer par le facteur 0.2946, on obtiendra la valeur du cc. en manganèse ; *c*) à l'aide d'acide oxalique cristallisé pur, ce qui donnera la valeur du cc. en acide oxalique.

On peut donc, avec ces deux solutions, titrer directement le fer, le manganèse, la chaux et enfin le zinc.

Le cuivre peut être dosé colorimétriquement.

Cette méthode permet de faire une analyse complète du minerai de zinc en moins de quarante-huit heures. Les résultats qu'elle donne sont très satisfaisants.

Dosage de la crème de tartre dans les vins ;

Par M. H. JAY.

Plusieurs auteurs, au sujet du dosage du bitartrate de potasse, préconisent les méthodes qui reposent sur la cristallisation de ce sel après évaporation du liquide, de préférence à celles qui utilisent la précipitation directe au moyen d'un liquide approprié, tel que l'alcool et l'éther, par la raison que les premières fournissent généralement une dose de bitartrate de potasse plus élevée que les secondes. Ils en déduisent, implicitement tout au moins, que les méthodes par évaporation sont plus exactes que celles par précipitation.

J'ai voulu me rendre compte de la différence des résultats présentés par les divers procédés et j'ai effectué, dans ce but, une série d'essais qui ont porté sur l'eau alcoolisée, le vin, le poiré et un liquide synthétique se rapprochant autant que possible du vin par sa composition, tartrés à des doses différentes

Les essais entrepris donnèrent lieu aux remarques suivantes :

1° Eaux alcoolisées à 9° et tartrées à 1 gr. 35 et 2 gr. 72 par litre.

La précipitation par l'alcool éthéré (Berthelot et Fleurieu) donna directement 1 gr. 13 et 2 gr. 53, d'où la correction à ajouter oscille de 0 gr. 19 à 0 gr. 22.

La cristallisation, après évaporation de 100 à 10 cc. (Reboul), fournit directement 1 gr. 24 et 2 gr. 60. Il y a donc une correction à faire, plus faible que dans l'essai précédent, mais cependant appréciable.

2° Vin fournissant par la méthode Berthelot 2 gr. 10 de crème de tartre, et accusant, par le procédé Reboul, 2 gr. 55.

Ce vin reçoit une addition de 1 gr. de bitartrate par litre et donne alors respectivement 3 gr. 12 et 3 gr. 60.

Si la correction, constatée dans le cas de l'eau, est faite pour ces deux vins, on aurait réellement : vin primitif, 2 gr. 30 et 2 gr. 65, et vin additionné de 1 gr. de tartre, 3 gr. 32 et 3 gr. 70. Ces écarts de 0 gr. 35 et 0 gr. 38 ne paraissent pas devoir être attribués à une solubilité plus grande de la crème de tartre dans le liquide éthéro-alcoolique, mais bien plutôt à un entraînement, dans la méthode des cristallisations, d'un autre sel acide compté comme tartre.

3° L'étude d'un poiré, préparé par moi en 1893, élucidera ce point en partie.

La méthode Berthelot n'y accusa que des traces indosables de crème de tartre, tandis qu'après addition de 3 gr. de bitartrate, je retrouvai 2 gr. 82. On pourrait en inférer que ce poiré renfermait réellement environ 0 gr. 10 par litre de crème de tartre naturelle.

Le procédé Reboul, sur ces deux liquides, fournit, dans le premier cas, poiré naturel, 0 gr. 30, et dans le deuxième, poiré tartré, 3 gr. 24. Si, comme précédemment, l'on ajoute à ces chiffres les corrections constatées dans le cas de l'eau, on obtient, pour le poiré naturel, 0 gr. 40, et pour le poiré tartré, 3 gr. 34. On voit tout de suite que ces derniers chiffres doivent être exagérés, puisqu'en retranchant la dose hypothétique accusée par le procédé Berthelot, la proportion dépasse encore, et d'une façon appréciable, les 3 gr. ajoutés.

Dans l'essai suivant, le poiré tartré à 3 gr. fut additionné d'une quantité de potasse telle que 1 gr. 375 de bitartrate puissent être neutralisés. La proportion restant théoriquement libre était de 1 gr. 625. Les résultats furent : par la méthode de Berthelot, 2 gr. 82, et par le procédé Reboul, 3 gr. 12. Ce n'est donc pas le bitartrate de potasse qui, dans cet essai, s'est trouvé neutralisé, mais bien plutôt l'acide malique.

4° Les liquides synthétiques qui me servirent à la suite de ces expériences, renfermaient :

	A	B	
	GRAMMES	GRAMMES	
Sucres réducteurs. . . .	3.25	2.80	Eau alcoolisée à 9° pour 1 litre.
Tannin.	1.52	1.20	
Bitartrate de potasse. . .	3.00	1.00	
Acide succinique. . . .	2.06	2.00	
— malique	4.50	3.80	
Sulfate de potasse. . . .	2.32	2.30	
Chlorure de sodium . . .	0.50	0.50	
Glycérine.	6.16	5.55	
Acide acétique	1.20	1.70	
Potasse (KO)	» »	0.47	

Le dosage de la crème de tartre fournit les résultats suivants :

	A	B
	GRAMMES	GRAMMES
Procédé Berthelot.	2.86	0.83
— Reboul.	3.36	1.21

L'excès trouvé par la méthode Reboul ou toute méthode qui utilise la concentration des liquides est donc imputable à un sel acide autre que le bitartrate de potasse, le malate, et entraîné en partie pendant la cristallisation de ce dernier. Ce qui confirme cette conclusion, c'est que les liquides précédents, sans bitartrate de potasse, ne laissent pas déposer de cristaux, mais, aussitôt qu'on y ajoute une quantité de crème de tartre suffisante pour qu'il y ait cristallisation, le dosage fournit un chiffre plus élevé que la quantité de bitartrate introduite.

Les résidus légèrement alcooliques, fournis par toutes les séries d'essais Reboul, furent examinés séparément et traités par l'alcool éthéré, de façon à précipiter tout ce qui pouvait exister de sels acides ou neutres. Le titrage donna, pour chacun d'eux, les chiffres suivants, exprimés en crème de tartre :

	GRAMMES
Poiré naturel.	0.30
— à 3 gr. tartre.	0.33
— à 1 gr. 625 tartre.	0.26
Vin type	0.47
— — additionné de 1 gr. tartre. . .	0.52
Liquide synthétique à 3 gr..	0.43
— — à 1 gr..	0.29

Ces chiffres devraient théoriquement être ajoutés à ceux obtenus directement, afin de faire figurer la totalité de ce que l'on croit être la crème de tartre, mais on s'aperçoit bien vite de

l'erreur que l'on commet, puisque, en laissant de côté les liquides qui contiennent naturellement du bitartrate de potasse, on constate, pour les liquides synthétiques, une dose de 3 gr. 79 quand on n'a que 3 gr., et de 1 gr. 50 au lieu de 1 gr. mis en expérience.

Le défaut des méthodes basées sur la cristallisation après évaporation réside donc dans la rupture de l'équilibre qui existait entre les divers sels et acides des boissons, rupture qui ne se produit pas quand on opère par précipitation, au moyen de l'alcool éthéré. On peut, du reste, facilement se rendre compte de ce phénomène, en ramenant à 100 cc., par évaporation, des quantités croissantes d'un même vin ou d'un même liquide dont la teneur en bitartrate de potasse est parfaitement connue et en précipitant par l'alcool éthéré. Les résultats que l'on obtient ainsi sont de plus en plus élevés et dépassent, à partir du moment où la réduction est de 5 à 1, la quotité existant réellement.

La conclusion de ce travail est donc que les résultats intrinsèquement et directement inexacts donnés par la méthode Berthelot et de Fleurieu sont cependant plus près et, par leurs corrections, plus constamment près de la vérité que ceux fournis par les méthodes basées sur la cristallisation, dont les excès ne paraissent pas, dans tous les cas, posséder la même constance.

Lumière jaune pour polarimètre;

Par M. F. DUPONT.

Tous les chimistes connaissent les difficultés que l'on éprouve pour se procurer, à l'aide du brûleur à gaz ou de l'éolipyle, une lumière jaune convenable pour les observations polarimétriques. Le chlorure de sodium, exclusivement employé jusqu'ici, fond, en effet, difficilement, surtout quand on le laisse accumuler dans la nacelle de platine. La chaleur du brûleur n'est plus alors suffisante pour fondre la masse et volatiliser le sel, de sorte que la flamme reste blanche, tout au moins sur une grande étendue. Et c'est surtout avec l'éolipyle que cet inconvénient devient fréquent. D'autres fois, il arrive que le sel décrépite obstinément et le chimiste s'épuise en vain à remplir la nacelle.

Il résulte de tout cela que souvent la polarisation est déterminée à l'aide d'une flamme peu éclairante et dans laquelle se trouve beaucoup de lumière blanche. Les observations sont ainsi difficiles à faire et, la plupart du temps, elles sont plus ou moins faussées par les colorations qui se produisent dans le champ de l'appareil.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai essayé de remplacer le chlorure de sodium par différents sels de soude; mais aucun ne se comporte d'une façon convenable. Ils sont trop ou trop peu fusibles, ou bien leur flamme n'est pas suffisamment éclairante ou n'est pas assez fixe.

Toutefois, j'ai trouvé dans le mélange de chlorure de sodium et de phosphate tribasique de soude, fondu dans une proportion voisine de leurs poids moléculaires, un sel qui convient parfaitement et donne des résultats merveilleux. Ce mélange fond plus facilement que le sel marin seul; il ne décrépite jamais; il donne une lumière d'un jaune étincelant et d'une fixité remarquable. Les observations polarimétriques deviennent ainsi excessivement faciles et précises.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai des ustensiles en aluminium. — M. BALLAND (*Comptes rendus* du 8 juin 1897, p. 1313). — Les divers procédés de dosage des impuretés contenues dans l'aluminium du commerce et en particulier celui de M. Moissan (1) donnent de bons résultats, mais exigent beaucoup de temps. L'auteur a cherché un moyen pratique de s'assurer si les divers ustensiles en aluminium, en usage dans l'armée, remplissent bien les clauses des cahiers des charges, soit pour l'aluminium seul, soit pour son alliage avec le cuivre. Le premier doit être au titre de 0.995, avec une tolérance de 0.005, c'est-à-dire qu'il doit contenir de 99 à 99.5 p. 100 d'aluminium pur; dans le second, la proportion de cuivre doit être de 2 à 3 p. 100; ces ustensiles ne doivent pas subir de décapages à la soude.

L'auteur a adopté la marche suivante :

1° *Aluminium seul.* — 0 gr. 5 de métal, coupés en menus morceaux, sont attaqués par 10 cc. d'H Cl pur et 50 cc. d'eau distillée. La dissolution ne tarde pas à s'effectuer et s'accélère à mesure que la liqueur s'échauffe. Vers la fin, on porte la fiole à l'étuve à une température inférieure à 100 degrés, et on la laisse jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. Le carbone, le silicium et le cuivre ne sont pas attaqués; on les recueille sur un filtre; on les lave, et on pèse après calcination.

Pour doser le fer, la moitié de la liqueur filtrée et des eaux de lavages est additionnée d'un excès de potasse à 10 p. 100, suffisant pour dissoudre l'alumine; on laisse à l'étuve une demi-heure et on recueille sur un petit filtre le dépôt ocracé. On le lave à l'eau chaude : on le redissout sur le filtre par H Cl pur à 5 p. 100.

(1) *Ann. de chimie analytique*, 1896, p. 10.

On recueille la liqueur acide dans laquelle on précipite le fer par un excès de potasse ; le dépôt d'oxyde de fer, exempt d'alumine, est alors recueilli, lavé, séché, calciné et pesé.

Dans l'autre moitié de la liqueur primitive filtrée, on dose le fer et l'alumine, en précipitant par un léger excès d'ammoniaque. En retranchant ensuite le poids de fer trouvé ci-dessus, on a le poids de l'alumine, et, par suite, celui de l'aluminium pur.

L'industrie française livre actuellement des aluminiums se dissolvant presque entièrement à froid dans H Cl à 20 p. 100, ne contenant que de très faibles quantités de silicium, de carbone et de cuivre ; quant au fer, les progrès réalisés sont moins marqués que pour le silicium ; sa proportion est pourtant tombée, depuis 1891, de 1 gr. 20 p. 100 à 0 gr. 5 p. 100.

2° *Aluminium allié au cuivre.* — On attaque dans deux fioles 0 gr. 5 de métal, coupé en morceaux, par 5 cc. d'H Cl et 50 cc. d'eau. L'attaque est plus rapide qu'avec l'aluminium seul ; vers la fin, on porte à l'étuve à une température inférieure à 100 degrés, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. Le cuivre reste intact sous forme d'amas rougeâtre spongieux. On filtre le contenu de l'une des fioles ; on lave le dépôt à l'eau chaude ; on calcine, et on pèse ; dans la liqueur, on dose le fer et l'aluminium.

L'autre fiole permet de s'assurer de la présence du silicium et du carbone. On y ajoute 25 à 30 gouttes d'AzO^3H, et on chauffe légèrement à feu nu. Le cuivre se dissout, et il reste le silicium et le carbone, que l'on recueille sur un filtre et que l'on pèse après calcination.

X. R.

Dosage de l'acide iodhydrique dans la teinture d'iode. — M. RICHARD (*Union pharm.* du 15 juin 1897, p. 241). — Le procédé est basé sur la décomposition de l'acide iodhydrique par l'iodate de potasse, dans laquelle une quantité d'iode équivalente à celle de l'acide iodhydrique est mise en liberté :

$$IO^3K + 6HI = 3H^2O + KI + I^6.$$

Pour faire le dosage, on verse dans 10 cc. de la teinture d'iode à essayer, de la liqueur titrée d'hyposulfite de soude, jusqu'à décoloration. On ajoute alors quelques gouttes d'une solution d'iodate à 2 p. 100 ; s'il se produit une coloration, c'est que la teinture renfermait de l'acide iodhydrique qui s'est transformé en iode libre. On dose celui-ci en se servant de la liqueur titrée d'hyposulfite.

X. R.

Détermination de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine. — M. A. AIGNAN (*Comptes rendus* du

*

14 juin 1897, p. 1367). — Le procédé de l'auteur est basé sur les faits suivants :

Quand on distille de l'essence de térébenthine pure, à mesure que l'opération s'avance, on constate que le pouvoir rotatoire du liquide recueilli diminue. Il en est de même quand on opère sur l'essence de térébenthine fraudée avec l'huile de résine ; mais alors, tandis que les premières portions distillées donnent sensiblement les mêmes rotations que les portions correspondantes obtenues avec l'essence pure, l'huile qui s'accumule dans le résidu lui communique un pouvoir rotatoire de beaucoup inférieur à celui que peut présenter le résidu correspondant de l'essence pure.

On peut en juger par les chiffres suivants :

	Essence pure.	Essence avec 3 p. 100 d'huile.	Essence avec 5 p. 100 d'huile.
Pouvoir rotatoire :			
Directement.	— 61°26′	— 57°2′	— 54°′
Distillation sur 250 cc. :			
1re prise (50 cc.). . . .	— 68°20′	— 68°20′	— 68°6′
2e — (50 cc.). . . .	— 65°9′	— 66°21′	— 66°19′
3e — (50 cc.). . . .	— 65°45′	— 64°46′	— 65°21′
4e — (30 cc.). . . .	— 64°8′	— 63°7′	— 64°45′
Résidu de la distillation (70 cc.).	— 51°5′	— 36°21′	— 28°6′

Si l'on introduit *n* p. 100 d'huile de résine dans l'essence de térébenthine, la rotation α_D, présentée par le résidu d'une semblable distillation, sous une épaisseur de 20 cent., sera affaiblie (au-dessous de 50 degrés environ) de $n \times 5°30'$ *au moins*.

Bien plus, ajoute l'auteur, il est possible, même en rectifiant à 100 degrés, sous une pression de 6 cent., d'obtenir, avec une essence ne contenant que 0.5 p. 100 d'huile de résine, un résidu *dextrogyre*, ce qui est un caractère concluant, car l'essence pure, traitée de la même manière, donne toujours un résidu *lévogyre*.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Le peroxyde de sodium, réactif des métaux du 3e groupe. — M. S. W. PARR (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 341). — L'auteur propose l'emploi du peroxyde de sodium en analyse qualitative, pour la caractérisation et la séparation des métaux du 3e groupe.

Mode opératoire. — Le précipité obtenu par le procédé classique au moyen de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, contenant, sous forme de sulfures ou d'hydrates, le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le zinc, l'aluminium et le chrome, est dissous à chaud dans 10 à 15 cc. d'AzO^3H concentré. On neutralise presque avec la soude et on verse graduellement, en agitant, un excès de peroxyde de sodium desséché. On porte ensuite à l'ébullition.

On obtient ainsi un précipité qui contient le fer, le manganèse, le cobalt et le nickel sous forme d'oxydes. La solution contient le zinc, l'aluminium et le chrome sous forme de zincate, aluminate et chromate de sodium. Le fer est caractérisé, en solution chlorhydrique, par le sulfocyanure de potassium ; le manganèse, en solution nitrique, par le minium, avec formation d'acide permanganique ; le cobalt, en solution chlorhydrique diluée, par l'iodure de potassium et l'amidon, lorsqu'il n'y a ni fer, ni manganèse. L'oxyde cobaltique, en présence d'HCl, met de l'iode en liberté, qui donne de l'iodure d'amidon. Dans le cas du fer et du manganèse, on fait l'essai à la perle.

La caractérisation du nickel est basée sur la moins grande stabilité de l'oxyde obtenu. On fait bouillir un peu du précipité avec de l'eau bromée, jusqu'à ce que le brome soit chassé. On ajoute de l'eau et une solution d'iodure de potassium et de l'amidon. L'oxyde nickelique noir obtenu a la propriété de décomposer l'iodure de potassium en solution aqueuse. (Différence avec le fer, le manganèse et le cobalt.)

La solution primitive contient le zinc, l'alumine et le chrome. Si elle est colorée en jaune, il y a du chrome.

On caractérise ces métaux par les procédés connus.

En présence de l'acide phosphorique, la méthode est ainsi modifiée : le précipité des sulfures est dissous dans AzO^3H ; on ajoute ensuite de la grenaille d'étain et on fait bouillir.

Le phosphate d'étain insoluble se sépare ; on filtre ; on rend ammoniacal ; on reprécipite par le sulfhydrate d'ammoniaque et on procède comme il a été indiqué.

La solution de peroxyde de sodium permet aussi de caractériser un mélange d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; en y faisant barboter le mélange gazeux, il se forme du sulfate et du carbonate de sodium. P. T.

Séparation de la thorine de la zircone. — M. Marc DELAFONTAINE (*Chemical News*, 14 mai 1897, p. 230). — Le mélange pulvérisé des deux oxydes ou même le minerai est fondu dans un creuset de platine avec deux fois son poids de fluorure acide de potassium. En traitant par l'eau bouillante

additionnée de quelques gouttes d'acide fluorhydrique, on sépare la zircone de la masse fondue et refroidie à l'état de fluozirconate de potassium.

Les fluorures insolubles restant sont décomposés par l'acide sulfurique et calcinés au-dessous de la température du rouge sombre; on a ainsi, à l'état de sulfates, la thorine, le cérium et les autres terres, s'il en existe. Dans le cas où il y a de la silice, celle-ci peut être facilement éliminée à l'état de fluorure de silicium. Les sulfates sont redissous dans l'eau, et la solution est précipitée par l'acide oxalique ; les oxalates insolubles obtenus sont traités par une solution saturée à chaud d'oxalate d'ammoniaque ; le thorium se redissout, le cérium reste insoluble.

La zircone est précipitée à l'état d'hydrate, par l'ammoniaque, de sa solution de fluorure double.

S'il existe de l'acide titanique dans le mélange d'oxydes ou dans le minerai, il se trouve dissous avec la zircone à l'état de fluotitanate; sa séparation d'avec la zircone peut s'opérer facilement au moyen de l'eau oxygénée. H. C.

Dosage de l'acide titanique dans les minerais de fer. — M. J. MORGAN (*Chemical News*, 19 mai 1897, p. 134). — Les méthodes employées ordinairement pour un semblable mélange sont au nombre de deux : celle d'Arnold, qui est basée sur la formation d'un phospho-titanate de fer qui reste insoluble; celle de Blair, qui consiste à précipiter l'acide titanique par une ébullition prolongée. Ces deux méthodes ont, l'une comme l'autre, leurs inconvénients, et l'auteur, en les combinant, obtient de bons résultats. Il opère de la façon suivante :

A un poids donné de minerai, on ajoute 1 gr. de phosphate d'ammoniaque dissous dans une très petite quantité d'eau, et on effectue la solution par digestion avec H Cl ; quand celle-ci est complète, on évapore à sec dans une capsule. On redissout le résidu dans H Cl dilué, et le résidu insoluble est recueilli et lavé sur un filtre; il renferme tout l'acide titanique à l'état de phospho-titanate de fer ; le lavage doit se faire d'abord avec H Cl dilué et chaud, puis avec de l'eau froide jusqu'à élimination complète des sels de fer.

Le filtre et son contenu sont séchés, puis calcinés dans un creuset de platine ; on mélange le produit de cette calcination avec environ dix fois son poids de carbonate de potasse. On fond, et, après refroidissement, on traite par l'eau bouillante; on recueille le résidu insoluble et on le lave complètement à l'eau chaude. Le filtre et son contenu sont séchés, calcinés, puis le

résidu mélangé avec environ six fois son poids de sulfate acide de potasse : on fond au-dessous du rouge, en maintenant à cette température pendant une demi-heure. Le produit de la fusion, après refroidissement, est traité par 10 cc. d'H Cl et 50 cc. d'acide sulfureux; on filtre et on lave avec l'eau chaude. Le filtratum est dilué, et on y ajoute 20 gr. d'acétate de soude en solution et 1/6 de son volume d'acide acétique ; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes. Le précipité obtenu dans ces conditions est filtré, lavé avec de l'eau contenant quelque peu d'acide acétique ; on le sèche ; on calcine et on pèse ; c'est de l'acide titanique absolument pur. H. C.

Purification de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque destinés aux recherches toxicologiques. — M. HABERMANN (*Journ. de pharm. de Liège*, mai 1897, p. 143, d'après *Zeits f. angew. Chemie*, 1897, p. 201). — L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque fournis par le commerce, même comme purs, renferment toujours des traces d'arsenic.

Pour préparer H Cl tout à fait exempt d'arsenic, on ajoute à de l'H Cl pur du commerce 0 gr. 50 par litre de chlorate de potasse, et on distille dans une cornue en verre munie d'un réfrigérant en recevant le distillat dans une quantité d'eau telle que le liquide renferme 20 à 25 pour 100 d'H Cl, après avoir distillé les 2/3 ou les 3/4 du contenu de la cornue. L'acide recueilli renferme du chlore libre, ce qui ne présente aucun inconvénient, puisque l'acide est destiné à produire du chlore pour la destruction des matières organiques.

Ammoniaque. — Pour éliminer les dernières traces d'arsenic que contient l'ammoniaque dite pure du commerce, on ajoute à celle-ci une petite quantité de permanganate de potasse, et on distille en recueillant le gaz dans l'eau distillée. Il est bon d'interposer entre le ballon à distillation et le récipient un petit flacon laveur renfermant un peu d'eau distillée.

On prépare le *sulfhydrate d'ammoniaque* avec l'ammoniaque obtenue ci-dessus, et l'acide sulfhydrique purifié, par le procédé Jakobsen.

Ce procédé consiste à débarrasser l'acide sulfhydrique de l'arsénamine en faisant passer le gaz lavé et sec sur de l'iode.

$$AsH^3 + 3\,I = AsI^3 + 3\,HI$$

X. R.

Dosage du carbone, de l'azote, du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques. — M. H. BRUNNER (*Schweizerische Wochenschrift f. Chemie und Pharm.*,

1897, p. 280). — L'auteur opère la combustion des substances organiques au moyen des persulfates alcalins. De cette manière, le dosage du carbone et de l'azote peut être opéré en solution aqueuse. Les déterminations quantitatives des acides acétique, oxalique, succinique, tartrique, citrique et urique, de l'acétylène, de la glycérine, de la mannite, du glucose et d'autres substances ont donné des résultats très satisfaisants, souvent exacts jusqu'à la deuxième décimale, comme les chiffres suivants le prouvent :

	calculé	trouvé
Acide acétique	40.00	40.00
— oxalique	19.04	19.04
— succinique . . .	40.68	40.26
— citrique.	34.28	33.98
Glycérine.	39.13	38.80

Cependant les persulfates seuls ne donnent pas toujours des résultats exacts ; la combustion des acides acétique, tartrique et citrique, par exemple, n'est pas complète, mais on arrive à une destruction absolue au moyen d'un mélange de persulfate et de permanganate de potasse, mélange qui produit de l'ozone en quantité considérable.

Au point de vue du dosage de l'azote, les persulfates agissent d'une manière bien différente, suivant qu'on les emploie seuls ou en présence d'alcalis caustiques.

Tandis que l'acide urique, par exemple, est complètement brûlé en acide carbonique et en azote par les persulfates neutres, il dégage de l'ammoniaque en présence d'alcalis caustiques. Il en est de même avec l'amidoalizarine, la naphtylamine et d'autres dérivés azotés, ainsi que la fibrine, qui donnent tous un dégagement considérable d'ammoniaque. Ces observations qualitatives permettent une détermination quantitative très simple de l'azote, détermination qui se fait en une seule opération, en chauffant les substances azotées avec un alcali caustique, en faisant arriver une dissolution de persulfate dans le ballon et en dirigeant l'ammoniaque dégagée directement dans un acide normal.

On peut doser, par l'emploi des persulfates, non seulement le carbone et l'azote, mais aussi les halogènes. Ainsi, une détermination de chlore dans le chloral a donné 99.5 p. 100 du chlore, en faisant absorber le chlore dégagé par une dissolution d'iodure de potassium. Pour l'iodoforme, il faut renoncer à la dissolution aqueuse et le chauffer avec du persulfate sec. Le chlorure d'éthylène a donné également des résultats satisfaisants.

X. R.

Dosage des amines dans leurs sels. — MM. B. H. MENCHOUTKINE et B. P. DIBOVSKY (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1897, p. 241-243). — Les auteurs complètent un travail publié en 1883 et relatif au dosage : 1° de l'aniline et de toutes les bases ne réagissant pas sur les indicateurs, au moyen d'une solution aqueuse de baryte caustique en présence de phtaléine du phénol ; 2° de l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux, au moyen d'une solution alcoolique de soude caustique dans l'alcool à 95°, en présence de phtaléine ; 3° de la triéthylamine dans ses sels, par le même procédé que celui que nous venons de désigner pour l'ammoniaque.

A cette époque, l'un des auteurs n'avait pu généraliser cette méthode à toutes les amines, car il avait obtenu des résultats très peu précis avec les sels d'éthyl et de méthylamines, ce qu'il expliquait alors en supposant que les solutions des bases caustiques employées ne déplaçaient pas de leurs sels des quantités équivalentes de ces amines.

En reprenant plus récemment l'étude de l'action des solutions alcooliques décimes de potasse et de soude caustiques, ils ont obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant (100 indiquant un déplacement total de l'amine sous l'influence de la base caustique) :

Chlorhydrate	de méthylamine . . .	— 98.9
—	de diméthylamine. . .	— 100.0
—	de triméthylamine . .	— 99.9
—	d'éthylamine.	— 100.0
—	de diéthylamine . . .	— 97.5
—	de triéthylamine . .	— 99.7
Bromhydrate	de dipropylamine. . .	— 99.7
—	de pipéridine.	— 100.0
Chlorhydrate	—	— 100.0

Ces essais démontrent que même les amines fortes, comme les méthylamines de différentes substitutions et la pipéridine, sont complètement déplacées.

Les différences obtenues dans les premiers essais et les écarts que l'on remarque dans le tableau ci-dessus sont dus à l'impureté des produits employés qui étaient des produits commerciaux. En effet, en opérant sur des produits purs préparés au laboratoire, la méthode se montra d'une rigoureuse équivalence pour toutes les amines. Elle est donc recommandable pour le dosage des amines dans leurs sels. F. S.

Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait. — MM. JORISSEN et RENETTE (*Jour. de pharm. de Liège*, mai 1897, p. 129). — De nombreuses recherches ont montré que

la formaldéhyde présente une réelle importance, tant au point de vue de l'analyse organique que de la préparation de diverses substances employées dans les arts et en thérapeutique. La formaldéhyde est surtout utilisée sous forme de solution aqueuse à 40 p. 100 et porte alors le nom de formaline. Ce corps possède des propriétés antiseptiques remarquables et les faibles quantités qui suffisent à conserver les produits alimentaires ne semblent pas pouvoir leur communiquer des propriétés dangereuses. Cependant, comme la formaldéhyde exerce une action spéciale sur les albuminoïdes, il est possible que la digestion des aliments qui en contiennent soit rendue plus difficile ; son emploi ne peut être autorisé sans réserves. Dans les nombreux travaux publiés au sujet de la recherche de la formaline, on soumet, en général, à la distillation les produits suspects et on traite le distillat par divers réactifs.

La formaldéhyde est un réducteur énergique, qui possède les propriétés des aldéhydes ; elle réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent, précipite le réactif de Nessler et colore en pourpre la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Elle donne un précipité avec l'eau de brome en solution ammoniacale. L'acide sulfurique à 94 p. 100, renfermant un peu de fer, donne une coloration bleue à la surface de contact avec un lait additionné de formaline. La plupart de ces réactions sont d'une extrême sensibilité et doivent être produites de préférence sur le liquide distillé, sauf pour l'action de l'acide sulfurique, qui ne se manifeste qu'en présence des matières albuminoïdes ou des peptones.

D'après Farnstemer (1), le vin, la bière et les spiritueux renferment normalement de petites quantités de formaldéhyde ; il est aussi important de remarquer que certaines des réactions ci-dessus sont communes à l'acétaldéhyde et à d'autres produits du même genre.

La réaction suivante permet de déceler la présence de 1/20,000 de formaldéhyde en solution aqueuse et peut être appliquée directement à sa recherche dans le lait :

On ajoute à 10 cc. de lait environ 2 à 3 cc. d'une solution de phloroglucine à 0 gr. 10 p. 100, puis 5 à 6 gouttes de soude caustique et on agite fortement ; en présence de la formaldéhyde, le liquide ne tarde pas à se colorer nettement en rouge. Dans ces conditions, le lait normal ne se colore pas. Les solutions relativement concentrées d'acétaldéhyde prennent également une teinte jaune rougeâtre en présence de phloroglucine alcaline, mais à 1 p. 1,000 la coloration est à peine accusée.

Cette réaction peut être employée avantageusement pour

(1) *Forschüngsber.*, 1897, p. 3.

l'essai préliminaire du lait au point de vue de la recherche de cet agent de conservation ; sa sensibilité est suffisante et son application ne nécessite aucune opération compliquée.

X. R.

Analyse du lait. — M. H. W. WILEY (*Methods of analysis, Depart. of agricul.*, 1896, p. 36). — *Dosage de l'eau.* — On évapore 1 à 2 gr. de lait dans une capsule plate tarée, contenant 15 à 20 gr. de sable pur et sec. On dessèche en chauffant pendant une heure à la température de l'eau bouillante. On laisse refroidir dans un exsiccateur et on pèse. On peut aussi opérer selon la méthode Babcock, à l'aide d'un cylindre creux formé d'une feuille métallique perforée, de 0m060 de long et de 0m020 de diamètre, fermé à 5 mm. d'une de ses extrémités par un disque de même métal. Les trous ont environ 0mm7 de diamètre et sont espacés d'une même longueur. On le remplit, sans trop tasser, avec 1 gr. 5 à 2 gr. d'amiante pure fraîchement calcinée. On pèse le tube ainsi constitué. On introduit ensuite une quantité pesée de lait (3 à 5 gr.), et on sèche à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Si le lait est sûr, on ajoute environ 10 p. 100 d'eau ammoniacale concentrée et un peu de carbonate de soude desséché, avant l'évaporation.

Dosage des matières grasses. Méthode Babcock. — Le résidu provenant de la détermination de l'eau par la méthode de Babcock est épuisé par l'éther anhydre. On évapore ensuite l'éther ; on dessèche les matières grasses à 100 degrés et on pèse.

Méthode des spirales de papier. — On fait des spirales avec du papier filtre épais : on les coupe en morceaux de 6 centim. 25 de longueur. On les épuise soigneusement à l'éther et à l'alcool, ou le poids de l'extrait est corrigé à l'aide d'une constante déterminée pour le papier. A l'aide d'une pipette, on verse environ 5 gr. de lait sur une spirale, en ayant soin de tenir l'extrémité de la spirale entre les doigts secs. La spirale, l'extrémité sèche en bas, est séchée à la température de 100 degrés pendant une heure. Elle est ensuite introduite dans un appareil à extraction et épuisée par l'éther absolu ou l'éther de pétrole bouillant à environ 45 degrés. Les matières grasses obtenues sont séchées dans l'hydrogène et pesées.

Dosage de l'azote total — L'azote est dosé sur environ 5 gr. de lait par la méthode Kjeldahl. On multiplie le chiffre trouvé par 6.25 pour avoir les composés azotés correspondants.

Dosage des cendres. — Dans une capsule tarée, on introduit 20 cc. de lait ; on ajoute environ 6 cc. d'AzO^3H ; on évapore à siccité et on calcine au rouge sombre.

Dosage du lactose. — 1° *Par le polarimètre.* — Le lait doit être à une température constante, et on détermine son poids spécifique soit à l'aide d'un densimètre sensible, soit à l'aide d'un pycnomètre.

Les quantités de lait à mesurer pour la polarisation varient avec le poids spécifique du lait, aussi bien qu'avec le polarimètre employé. Les quantités à mesurer dans tous les cas sont indiquées dans le tableau suivant :

Poids spécifique	Volume de lait à employer pour polarimètres dont le poids normal de saccharose est : 16 gr. 19	26 gr. 048
—	—	—
	cc.	cc.
1.024	60.0	64.4
1.026	59.9	64.3
1.028	59.8	64.15
1.030	59.7	64.0
1.032	59.6	63.9
1.034	59.5	63.8
1.035	59.35	63.7

On introduit la quantité de lait indiquée par la table dans un vase jaugé à 102 cc. 4 ou 102 cc. 6, selon le polarimètre employé.

On ajoute 1 cc. de solution de nitrate de mercure (on dissout du mercure dans le double de son poids d'AzO^3H [D = 1.43]; on ajoute à la solution un égal volume d'eau), ou 30 cc. de solution d'iodure de mercure (33 gr. 2 d'iodure de potassium, 13 gr. 5 de bichlorure de mercure, 20 cc. d'acide acétique cristallisable et 640 cc. d'eau). On complète ; on agite ; on filtre et on polarise.

Lorsqu'on emploie un tube de 200 mm., la lecture polarimétrique est divisée par 3 quand le poids normal du polarimètre est 16 gr. 19, et par 2 pour 26 gr. 048. Avec un tube de 400 mm., ces divisions deviennent respectivement 6 et 4.

2° *Par la méthode Soxhlet.* — On introduit 50 cc. de la liqueur cuivrique dans un vase conique et on chauffe à l'ébullition. On ajoute 100 cc. de la solution de lait (obtenue en diluant 25 cc. de lait avec 400 cc. d'eau, ajoutant 10 cc. d'une solution de sulfate de cuivre Soxhlet et environ 7 cc. 5 d'une solution de potasse d'une concentration suffisante pour qu'un volume précipite complètement le cuivre, d'un volume de solution de sulfate de cuivre. On complète; on agite et on filtre); on fait bouillir six minutes. On filtre immédiatement et on détermine la quantité de cuivre réduit par une des méthodes connues. P. T.

Analyse du fromage. — M. H. W. WILEY (*Methods of analysis, Depart. of agricul.*, 1896, p. 37). — *Préparation de l'échantillon.* — Lorsque le fromage peut être coupé, on prélève

une tranche mince, de la circonférence au centre. On l'écrase ensuite finement, en ayant soin d'éviter toute évaporation d'eau, et on prélève des prises d'essai dans la masse.

Quand l'échantillon est pris sur un fromage d'essai, on prélève un cylindre perpendiculairement à la surface, au tiers environ de la distance du bord au centre.

L'échantillon est prélevé soit à travers le fromage entier, soit jusqu'à la moitié de son épaisseur. En général, la croûte peut être rejetée, mais, pour le dosage de la quantité absolue de matières grasses dans le fromage, la croûte doit être comprise dans l'échantillon.

Il est bon de prendre deux ou trois cylindres-échantillons sur les différents côtés du fromage.

Dosage de l'eau. — On prélève 5 à 10 gr. de fromage découpé en minces lamelles, dans une capsule de porcelaine ou de platine, tarée et contenant une petite quantité d'amiante fraîchement calcinée, destinée à absorber les matières grasses qui s'écoulent du fromage. On chauffe ensuite dans une étuve à eau pendant dix heures et on pèse. On peut aussi mettre la capsule dans un exsiccateur à SO^4H^2 concentré et sécher jusqu'à poids constant.

Dosage des matières grasses. — On écrase 5 à 10 gr. de fromage, dans un petit mortier, avec environ deux fois son poids de sulfate de cuivre anhydre. On pulvérise finement, jusqu'à obtention d'une masse homogène de couleur bleue.

On introduit le mélange dans le tube en verre d'un extracteur, au fond duquel on a placé un filtre en papier fort, sur lequel on met un peu de sulfate de cuivre anhydre. On recouvre avec un tampon d'amiante calcinée et on épuise à l'éther anhydre pendant quinze heures. On sèche les matières grasses obtenues à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Dosage de l'azote. — On dose l'azote par la méthode Kjeldahl, sur environ 2 gr. de fromage. On multiplie le chiffre obtenu par 6.25 pour avoir les composés azotés correspondants.

Dosage des cendres. — Le résidu sec, provenant du dosage de l'eau, peut servir pour le dosage des cendres. Si le fromage est riche en matières grasses, l'asbeste en sera saturée. On calcine doucement, pour éviter toute projection. On peut terminer dans un moufle au rouge sombre.

Dosage des autres constituants. — La somme des divers corps dosés précédemment, retranchée de 100, donne la quantité des acides organiques, du lactose, etc., contenus dans le fromage.

P. T.

Un ferment alcoolique non organisé : la zymase. — M. E. BUCHNER (*Zeits. des allgem. österreich. Apoth. Verein.*, 1897, p. 299). — L'auteur, en soumettant la levure à une pression de plusieurs atmosphères, en a isolé un ferment alcoolique non

organisé, qu'il a nommé zymase. Le liquide exprimé peut produire la fermentation d'une solution de sucre de canne ou de glucose en les transformant en alcool et CO^2 en l'absence de cellules vivantes. Il n'attaque pas l'acide lactique. Le chloroforme, ajouté même à saturation, n'empêche pas la fermentation ; par contre, l'enzyme, si on le chauffe à 50 degrés, devient inactif. Le sirop exprimé, filtré sur un filtre Berkefeld, perd une partie de son action ; il en est de même après un long espace de temps ou par séjour dans une glacière. On peut éviter cette diminution d'activité en ajoutant du sucre à la solution. Les travaux de Buchner ont fourni la preuve expérimentale que, pour l'accomplissement de la fermentation, l'action vitale de la levure n'est pas nécessaire. Il en résulte, par conséquent, que la transformation de l'amidon en alcool, telle qu'elle a lieu en brasserie, par exemple, dépend de l'action purement chimique de divers enzymes et de circonstances biologiques et physiologiques spéciales, ce qui est en contradiction avec les vues de Pasteur, et d'accord avec la vieille opinion de Liebig. C. F.

Note du traducteur. — Il est regrettable que la communication de Buchner soit aussi sobre de détails pour démontrer le renversement des théories de Pasteur, en ce qui concerne la fermentation alcoolique, un des travaux où s'est affirmé son génie. Pour nous, nous croyons plus sage d'attendre que cette grande découverte soit confirmée, avant de nous ranger à son avis.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Fonctionnaires commerçants. — M. le Ministre de l'instruction publique vient d'adresser aux recteurs la circulaire suivante, interdisant aux fonctionnaires de se livrer à des opérations commerciales :

« Plusieurs administrateurs ont constaté que certains fonctionnaires se livraient à des opérations commerciales, soit ouvertement, soit sous le couvert de prête-noms. Le Gouvernement ne saurait admettre une telle situation.

« Déjà la loi du 30 octobre 1886, sur l'organisation de l'enseignement primaire, interdit aux instituteurs et institutrices publics les professions commerciales et industrielles. Mais je tiens à rappeler, d'une manière générale, aux divers fonctionnaires de l'Université qu'ils doivent toute leur activité au service de l'Etat.

« Ils ne pourraient que perdre une partie de leur autorité dans cette confusion de leurs fonctions avec les affaires commerciales; ils s'exposeraient à être accusés de subordonner leurs devoirs professionnels à des préoccupations personnelles et à être suspectés d'employer l'autorité qui leur est déléguée à favoriser des intérêts particuliers et à créer au commerce une concurrence facile.

« Je vous prie donc, Monsieur le Recteur, de renouveler expressément ces prescriptions au personnel de tout ordre placé sous votre direction. Vous mettrez en demeure d'opter ceux qui ne s'y seraient point conformés. »

Voilà une circulaire dont le contenu donnera une légitime satisfaction aux chimistes qui ont à lutter contre la concurrence des fonctionnaires relevant du Ministère de l'instruction publique, mais la plupart de ces fonctionnaires, surtout ceux qui sont le plus haut placés dans l'échelle hiérarchique, savent à merveille qu'ils ne risquent rien à ne tenir qu'un compte fort limité des instructions de leur chef suprême, et nous prévoyons que ceux d'entre eux qui font des analyses payantes pour le public continueront leurs agissements, à l'abri de l'influence dont ils disposent en vertu de leurs titres scientifiques.

Le Gérant : C. CRINON.

10160. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Observations relatives au dosage du bitartrate de potasse et de l'acide tartrique dans les vins;

Par M. L. MAGNIER de LA SOURCE.

Tous les œnologues ont dû lire avec un vif intérêt l'exposé des patientes recherches entreprises par M. Jay dans le but de jeter une nouvelle lumière sur un problème déjà résolu en partie par MM. Berthelot et de Fleurieu, puis repris et posé à nouveau par Pasteur dans ses *Études sur le vin*.

Pasteur se montre très frappé, en effet (1), des différences qui existent presque toujours entre le poids de tartre trouvé par la méthode de précipitation au moyen de l'alcool éthéré et celui qu'on peut séparer du vin en évaporant ce liquide jusqu'à cristallisation des sels.

Comme Pasteur, comme tous ceux qui ont, après lui, repris l'étude de cette question, M. Jay constate que la seconde méthode donne d'ordinaire des résultats plus élevés que la première, et il attribue les écarts observés, non à une augmentation de solubilité du tartre dans un liquide éthéro-alcoolique acide, non à la saponification, dans le procédé par cristallisation, de l'acide éthyltartrique préalablement formé, mais bien plutôt à un entraînement, dans cette dernière méthode, du malate acide de potassium, dont l'acidité, calculée en tartre, augmente d'autant le poids réel de ce dernier sel.

L'entraînement dont parle M. Jay ne saurait être contesté. Le bimalate de potassium en est l'un des facteurs, mais il ne faudrait pas supposer qu'il est le seul, et il y aurait peut-être même quelque exagération à lui attribuer une influence prépondérante. Cet entraînement s'observe avec l'acide malique libre, l'acide tartrique, l'acide lactique, les divers sels acides, les acides œnoliques, etc..., et son influence sur les résultats des dosages du tartre est d'autant plus grande, lorsqu'on opère par le procédé de Pasteur ou par celui de Reboul, que le liquide concentré à chaud, jusqu'à commencement de cristallisation des sels, abandonne presque d'un seul coup, par le refroidissement, tous les éléments dont il se trouve saturé, si bien que les cristaux les plus divers se précipitent à la fois les uns sur les autres, formant une sorte de bloc que les lavages ultérieurs sont incapables de dissocier complètement.

C'est à la suite de ces constatations, faites il y a déjà bien longtemps, que j'eus pour la première fois la pensée de procéder au

(1) Études sur le vin, p. 186 et suiv.

titrage du tartre sur les résidus provenant d'une évaporation lente, à la température ordinaire du laboratoire ; évaporation qui provoque au sein des liquides des cristallisations assez nettement fractionnées pour qu'on puisse, par une simple reprise et un lavage peu prolongé au moyen d'un dissolvant approprié, faire redissoudre tout ce qui s'est séparé des dernières couches liquides à peu près exemptes de tartre.

En appliquant aux mélanges à poids égaux de bitartrate et de bimalate de potassium, ainsi qu'à divers mélanges synthétiques, le procédé décrit ici-même (1), je n'ai jamais obtenu d'excès supérieur à 0 gr. 20 à 0 gr. 25 par litre, toute l'acidité du résidu insoluble étant calculée en tartre.

Nous sommes loin, on le voit, des excès trouvés par M. Jay, en concentrant à chaud ses liquides synthétiques et ajoutant au résultat trouvé le tartre ou les sels acides comptés en tartre, que l'alcool éthéré sépare des eaux-mères.

Assurément, le procédé par cristallisation à froid n'est pas encore parfait, mais il me paraît réaliser un progrès réel, et les très nombreuses expériences comparatives que j'ai eu l'occasion de faire m'ont prouvé que, dans certains cas, il donnait des résultats bien plus voisins du titre réel que le procédé de MM. Berthelot et de Fleurieu.

Pour compléter ma précédente note, j'ajouterai que, si l'on a des raisons de soupçonner une insuffisance de la potasse par rapport à l'acide tartrique à doser, on devra saturer environ le cinquième de l'acidité totale du vin par une solution de potasse avant de le mettre à évaporer, tout comme dans l'essai principal de MM. Berthelot et de Fleurieu. Cette précaution est souvent indispensable aujourd'hui, car la présence d'acide tartrique libre dans les vins devient de plus en plus fréquente, et, si l'on veut bien se donner la peine de procéder à deux essais, l'un sans addition de potasse, l'autre après saturation partielle (2), la concordance presque complète ou un écart notable des résultats permettra de dire si l'on se trouve ou non en présence d'un vin renfermant un excès d'acide tartrique.

Pour cette recherche purement approximative de l'acide tartrique libre, le mélange laveur le plus commode est l'eau alcoo-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 101.

(2) Dans le traitement du vin par la potasse, on évitera avec soin l'addition, bien inutile d'ailleurs, d'une quantité d'alcali supérieure à celle que nous avons indiquée, car la formation de certains sels organiques neutres, à base de potasse, peut entraver la cristallisation du tartre.

Nous avons eu déjà l'occasion de signaler l'action dissolvante de l'acétate. Le malate neutre se comporte d'une manière analogue, et sa solution aqueuse dissout bien plus abondamment le tartre que l'eau pure, probablement par suite de la formation d'un tartromalate soluble.

lisée à 30 ou 35 p. 100, durs laquelle les deux cristaux de tartre formés lentement au sein d'un liquide saturé à froid sont bien peu solubles ; mais, pour le dosage exact de l'acide tartrique total dans le vin partiellement saturé au moyen de la potasse, c'est-à-dire ne renfermant plus d'acide tartrique libre, le lavage avec la liqueur *S* devra toujours être préféré.

Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique;

Par M. A. HOLLARD.

Cette communication a pour but moins de faire connaître des méthodes, à proprement parler, nouvelles, que de donner le détail de procédés permettant le *dosage rigoureux et facile* du cuivre, de l'étain, du zinc, etc., entrant dans la composition des bronzes et des laitons.

I. — Bronzes. *Dosage du cuivre* (*électrolyse en solution acide*). — 5 gr. d'alliage sont attaqués dans un verre de Bohême, par un mélange de 25 cc. d'acide nitrique à 36° B., et 15 cc. d'acide sulfurique concentré (1). En présence d'une aussi grande proportion d'acide sulfurique, l'étain se dissout, au moins en partie. On étend à 350 cc., et l'on chauffe le liquide à une température voisine de l'ébullition, en le maintenant à cette température jusqu'à ce que la partie insoluble, qui contient l'étain, se soit bien rassemblée au fond du vase. Dans ces conditions, on obtient une liqueur parfaitement claire, dans laquelle on peut plonger, sans la troubler, le cône et la spirale de platine servant d'électrodes. On suivra, pour la marche de l'électrolyse, les indications que nous avons données dans une précédente note (2).

Dosage de l'étain [*électrolyse en solution chlorhydrique, additionnée d'oxalate d'ammonium* (3)]. — Le liquide, exempt de cuivre, est évaporé au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et l'on précipite l'étain par un

(1) On devra suivre les procédés que nous avons indiqués dans une précédente note (*Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 45).

Si l'on désire opérer sur un poids d'alliage différent de 5 gr., on prendra les quantités d'acide suivantes :

Pour 1 gr. d'alliage,	20 cc. d'acide nitr. à 36° B.	et	6 cc. d'acide sulfur. concentré.
» 2 »	21		8
» 10 »	30		20

(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 45.

(3) L'emploi de l'oxalate d'ammonium pour l'électrolyse de l'étain a déjà été indiqué par M. Classen ; mais cet auteur recommande d'opérer en solution aussi neutre que possible : nous avons reconnu que, dans ces conditions, le bain peut arriver à se troubler, pendant l'électrolyse, par des combinaisons insolubles d'étain.

courant d'hydrogène sulfuré dans les conditions ordinaires. Le sulfure d'étain, lavé comme d'habitude avec une solution de chlorure de sodium, est dissous dans du sulfhydrate jaune d'ammoniaque, et cette solution est évaporée à sec au bain-marie. Le résidu obtenu est attaqué par 9 gr. de chlorate de potasse en dissolution dans l'eau, et un excès d'acide chlorhydrique. La solution d'étain ainsi obtenue est évaporée de nouveau à sec au bain-marie, et le résidu repris par 30 cc. d'acide chlorhydrique pur et de l'eau. On filtre cette nouvelle solution et l'on y fait dissoudre 30 gr. d'oxalate d'ammonium pur; la liqueur, amenée au volume de 350 cc., est enfin électrolysée après avoir été chauffée à 90 degrés environ. Le courant employé est de 0.7 ampère. Au bout de douze heures, le dépôt est généralement complet. Les électrodes que nous employons sont toujours le cône et la spirale que nous avons décrits dans la précédente note ci-dessus visée. Le dosage est tout à fait exact et le dépôt très adhérent (1).

Dosage du zinc par électrolyse (2). — La liqueur, exempte de cuivre et d'étain, est débarrassée par la chaleur de tout l'hydrogène sulfuré dissous, puis évaporée à sec au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par l'eau le sulfate de zinc ainsi formé; on neutralise par l'ammoniaque et l'on ajoute à la dissolution 15 cc. de citrate d'ammoniaque au 1/10, 9 cc. 4 d'acide acétique cristallisable, et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation (soit 13 gr. 8 d'acétate d'ammoniaque sec), enfin, 3 cc. d'acide acétique cristallisable.

Le bain ainsi obtenu contient, outre le zinc à l'état de sulfate, de l'acétate d'ammoniaque, du citrate d'ammoniaque et de l'acide acétique (3). On soumet ce bain, étendu au volume de 350 cc., à un courant de 0.6 ampère pendant douze heures environ. Au bout de ce temps, tout le zinc s'est déposé sur le cône en dépôt très adhérent. Le dosage est très exact.

Le zinc déposé dans ces conditions peut facilement être retiré du cône par simple immersion dans l'acide nitrique à la température ordinaire.

(1) Pour avoir des dépôts complets et adhérents, il est nécessaire de dépolir la surface des cônes servant d'électrodes. Voici le procédé que nous employons à cet effet : nous recouvrons le cône d'une petite couche de zinc par le procédé électrolytique indiqué par la présente note; nous enlevons ensuite le zinc par immersion dans l'acide nitrique, et nous plongeons dans du bisulfate de potasse fondu. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que le cône ait complètement perdu son poli.

(2) On retrouvera dans ce procécé de dosage quelques éléments de la méthode de M. Riche (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 226).

(3) Ainsi que du sulfate de soude provenant du chlorure de sodium contenu dans les eaux qui ont servi à laver le sulfure d'étain; ce sulfate de soude ne gêne pas l'électrolyse.

Si le bronze contenait du *fer*, celui-ci se déposerait, au moins en partie, avec le zinc ; on retranche, dans ce cas, du poids du zinc trouvé, celui du fer entraîné, qu'on dose facilement par le permanganate de potasse (1).

Le *plomb*, que l'on rencontre souvent dans les bronzes, est dosé par électrolyse, en solution nitrique sur une nouvelle prise de l'alliage, comme nous l'avons indiqué précédemment [voir *Annales de Chimie analytique*, p. 47 et p. 120 (*Erratum*)]. Il n'est pas nécessaire de filtrer le bioxyde d'étain qui résulte de l'attaque de l'alliage par l'acide nitrique; en chauffant le liquide pendant un certain temps, presque à l'ébullition, puis le laissant refroidir, le bioxyde d'étain se rassemble très bien au fond du vase et ne gêne pas le dépôt électrolytique du plomb.

II. — Laitons. — Le *dosage du cuivre* se fait d'après les indications données à propos de l'analyse du cuivre industriel (2).

Le *dosage du zinc et des impuretés* s'effectue suivant les procédés indiqués plus haut.

Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates minéraux ;

Par M. Em. HÉNIN.

Le dosage qui fait l'objet de cette note est, sans contredit, l'un des plus délicats que les analystes aient à exécuter. A vrai dire, aucune méthode n'est universellement acceptée par les chimistes les plus autorisés. Cependant, en France et en Angleterre, il est d'usage presque général d'opérer la séparation directe de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en liqueur citrique ; en Allemagne et en Belgique, au contraire, on dose ce corps par précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque. Dans les deux cas, le précipité final que l'on pèse est le pyrophosphate de magnésie.

A notre avis, le second procédé est seul susceptible de donner des résultats exacts, si l'on opère sur des matières riches en produits organiques hydrocarburés, comme les craies phospha-

(1) Nous avons observé que le fer peut se déposer au fond du vase pendant l'électrolyse, à l'état de sel basique, si le courant dépasse 0.6 ampère, ou même si l'on fait passer le courant avec une intensité de 0.6 ampère pendant très longtemps.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 45. — Généralement, on pèse au début de l'analyse des quantités de laiton inférieures à 10 gr. Les quantités d'acides sulfurique et nitrique à employer sont alors indiquées dans le tableau suivant :

Pour	1 gr. de laiton,	1	cc. ac. sulfurique conc. et	30	cc. ac. nitrique à 36° B.	
»	3	»	6	»	33	»
»	5	»	10	»	35	»

tées et les phosphates de la Somme et du bassin de Mons, et surtout les phosphates d'Algérie et de Tunisie.

L'entrée en scène sur les marchés européens de ces derniers produits, si riches et si abondants, donne à cette note un certain intérêt d'actualité. Il est, en effet, essentiel pour nous de mettre le moins possible les phosphates terreux et alcalino-terreux avec le *carbone naissant* résultant de la *réduction à haute température des matières organiques* (*hydrocarbures des phosphates, charbon* résultant de la réduction *du citrate d'ammoniaque, des cendres des filtres*), et, si on juge nécessaire de le faire, il faut que ce soit en présence *d'un oxydant puissant* comme l'acide nitrique. Il n'est pas difficile de prouver que cette réaction inévitable produira *une erreur en moins* dans le dosage. Citons, à l'appui de cette assertion, l'opinion d'un auteur déjà ancien, M. Rivot, de l'École des mines de Paris, dont le grand ouvrage de Docimasie est resté un vrai Code de chimie analytique minérale ; on lit en effet (*Docimasie, t. I, page* 365) :

« Les phosphates des *terres alcalines* et des *alcalis*, chauffés après « avoir été mélangés de charbon, sont réduits ; *une partie du phos-* « *phore se volatilise*, mais il ne se forme pas de phosphure. »

Plus récemment, on pouvait lire dans la *Revue scientifique*, 2e semestre de 1895, page 406, l'appréciation de deux savants chimistes algériens, MM. Malbot.

Les résultats de leurs études les amènent à formuler les conclusions suivantes :

« 1° La présence des matières organiques peut produire *une* « *erreur en moins*, quand on dose l'acide phosphorique par pré- « cipitation directe en liqueur citrique, à l'état de *phosphate* « *ammoniaco-magnésien*, et cette erreur n'est pas toujours *atté-* « *nuée* quand on chauffe *au préalable le phosphate avec l'acide* « *nitrique au bain de sable.*

« 2° La même erreur *ne se produit pas* quand on dose l'acide « phosphorique par précipitation préalable à l'état de phospho- « molybdate d'ammoniaque. »

Nous nous permettrons d'ajouter un troisième exemple qui nous est personnel. Au moment de la grande fièvre des phosphates dans le bassin de Mons, un de nos clients, grand fabricant de coke de Frameries (Hainaut), avait eu la pensée d'utiliser ses fours à la calcination d'une craie dosant 40 p. 100 de phosphate de chaux ; cette craie avait une richesse exceptionnelle en matières organiques, et, à la grande surprise de notre client et à la nôtre, nous arrivions, après calcination et lavage, à un produit noirâtre dosant 34 p. 100. C'était donc, sur une échelle industrielle, la preuve que le carbone naissant volatilisait le

phosphore des phosphates terreux, comme l'avait écrit autrefois notre maître Rivot.

Pour éviter cet accident inévitable, il nous paraît prudent de supprimer l'évaporation à sec, et la chose n'est possible que dans la méthode molybdique, pourvu qu'on opère en solution très étendue, dans laquelle le silico-molybdate qui se forme *est entièrement soluble*. Si, au contraire, on juge cette opération absolument nécessaire, on *l'opère au contact de l'acide nitrique, réactif oxydant par excellence*, et qui a pour autre *avantage de dissoudre facilement les termes supérieurs des hydrocarbures* pour donner *des produits de substitution nitrés*.

Au contraire, les chimistes partisans de la méthode citro-magnésienne opèrent toujours avec l'acide *chlorhydrique seul*, ayant des propriétés *réductrices* et ne possédant qu'une action *dissolvante faible ou plutôt nulle sur ces mêmes hydrocarbures*.

En dehors de cela, ces opérateurs introduisent, dans leur dissolution de phosphate, un excès aussi *considérable qu'inutile de citrate d'ammoniaque* (50 *cc*.), pour empêcher la précipitation de 1 décigr. au plus et de *quelques milligrammes au minimum* (*craie de la Somme et de Mons*) *d'oxyde ferrique*.

On a donc à éliminer par lavage 20 *gr. d'un acide organique fixe*, l'acide citrique ; ou bien le lavage est incomplet, et le charbon du citrate volatilise du phosphore, ou il est trop prolongé, et il y a *entraînement de phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau de lavage*, et cette erreur correspond à peu près, d'après Fresenius et d'après nos études personnelles, à 5 milligr. par dosage.

De plus, au lieu de calciner le filtre et le précipité à part, dans la grande majorité des cas, on *calcine ensemble* le papier et son contenu, jusqu'à ce qu'on ait un précipité *tout à fait blanc*, c'est-à-dire jusqu'au moment où le carbone aura épuisé son action réductrice.

Donc, troisième cause d'erreur.

Quant à nous, nous opérons comme suit :

Nous dissolvons à l'ébullition dans l'acide nitrique, nous n'évaporons jamais à siccité ; nous précipitons l'acide phosphorique à l'état de phospho-molybdate (formule Champion et Pellet) *en solution très étendue*; nous redissolvons dans l'ammoniaque le précipité jaune ainsi formé ; nous précipitons par le réactif triple magnésien, et nous calcinons *le filtre et le précipité à part*, au rouge sombre, de façon à ne pas perdre de pyrophosphate de magnésie.

Au contraire, les partisans, et ils sont nombreux, de la méthode que nous appellerons anglo-française ont trois chances d'erreurs inévitables :

1° Ils doivent évaporer à siccité pour éliminer la silice; le carbone non dissous par l'acide chlorhydrique volatilise du phosphore.

2° L'emploi d'un excès d'acide citrique les expose, s'ils lavent trop peu, à volatiliser du phosphore pendant la calcination, ou bien, s'ils lavent trop, à entraîner du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau de lavage.

3° S'ils calcinent le précipité et le filtre ensemble, il y a encore volatilisation de phosphore.

Donc, erreur en moins *certaine et inévitable.*

Ajoutons, pour être complet, que la magnésie n'est jamais entraînée dans le phospho-molybdate d'ammoniaque, tandis que celle-ci, quand *elle est en excès surtout, passe partiellement* dans le phosphate ammoniaco-magnésien obtenu directement *en liqueur citrique* (Voir Chevallier, *Dictionnaire des falsifications*, p. 847); le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qu'*elle* (*la liqueur citro-magnésienne*) sert à obtenir, *entraîne toujours avec elle un petit excès de magnésie.*

L'excès de magnésie se trouve rarement dans les phosphates fossiles; cependant, ce fait s'est produit autrefois pour les nodules exceptionnellement riches exploités à *Cuesmes, près Mons*, à la limite du *Danien belge*, et, actuellement encore, certains phosphates de la *Somme, très noduleux*, contiennent des produits similaires à ceux de Cuesmes, c'est-à-dire *très blancs et très légers ; donc, très magnésiens.*

Comme les industriels font rarement faire des analyses complètes, il résulte qu'aucun analyste n'a de données précises, n'a aucune certitude absolue sur la composition d'un minerai phosphaté avant de faire un dosage d'acide phosphorique ; il ignore la teneur en matières organiques, encore plus la nature de celles-ci ; et, s'il ne sépare pas l'acide phosphorique seul, il s'expose à perdre du phosphore par volatilisation ou à entraîner de la magnésie dans son phosphate ammoniaco-magnésien.

La conclusion de cet exposé assez complet est celle-ci : en dehors de toute question de personnes, dans un but de justice et d'équité commerciale, l'emploi universel de la méthode molybdo-magnésienne s'impose.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Destruction des matières organiques en toxicologie. — M. VILLIERS (*Comptes rendus*, juin 1897, p. 1457). — Le procédé suivant de destruction des matières organiques est fondé sur l'emploi des sels de manganèse :

Les matières organiques sont placées, avec HCl étendu de deux fois son volume d'eau environ, dans un ballon dont le bouchon porte un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond et un tube abducteur aboutissant dans un vase contenant de l'eau. On ajoute par le tube à entonnoir quelques gouttes d'une solution d'un sel de manganèse et un peu d'AzO^3H, que l'on remplace par petites proportions à mesure qu'il est détruit par l'oxydation des matières organiques. Le mélange est chauffé légèrement suivant la vitesse du dégagement gazeux.

Les gaz produits sont formés d'acide carbonique et d'azote presque purs.

L'opération est plus facile à conduire que dans le procédé au chlorate de potasse, et les résultats sont à peu près pareils.

Les organes sont dissous en quelques minutes ; les fibres musculaires sont désagrégées et dissoutes en moins d'une heure ; un résidu graisseux résiste seul à l'action oxydante du mélange et paraît contenir des produits de substitution. L'opération est ensuite terminée comme dans le procédé au chlorate. X. R.

Recherche et dosage rapides de l'acide borique dans le lait. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, juin 1897, p. 161). — M. Farrington a récemment annoncé (1) que l'acidité de l'acide borique vis à-vis de la phtaléine du phénol est beaucoup plus fortement marquée en présence des éléments du lait qu'en solution aqueuse.

Des faits analogues avaient été signalés par Klein (2) et Thomson (3) pour certains alcools polyatomiques qui peuvent exalter l'acidité de l'acide borique.

L'auteur a repris l'étude de la réaction signalée par M. Farrington.

On sait que l'acide borique est inactif vis-à-vis de la cochenille, de l'hélianthine, du lakmoïde, de la résazurine et de la rose trémière, mais que ce corps fonctionne comme monobasique (bien qu'il soit réellement tribasique) vis à-vis du bleu soluble et de la phénolphtaléine, à condition qu'avec cet indicateur on opère en milieu glycériné au tiers ou au quart. L'équivalent acidimétrique de l'acide borique est donc égal à :

$$\frac{BO^3H^3}{1} = 62.$$

Or, en répétant les expériences de M. Farrington, l'auteur a remarqué les faits suivants :

1° Si l'on prend un lait et qu'on l'additionne de quantités crois-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 16.
(2) *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 847.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 481.

santes d'acide borique, on trouve qu'il faut employer les quantités suivantes de soude N/10 pour faire virer la phtaléine :

	Quantité de soude N/10 pour déterminer le virage dans 20 cc. de lait	Quantité de soude N/10 correspondant à l'addition de l'acide borique
	—	—
Lait témoin	3 cc. 60	» »
Le même additionné de 1 gr. d'acide borique par litre. . .	5 cc. 65	2 cc. 05
— — 2 gr. — . . .	7 cc. 90	4 cc. 30
— — 3 gr. — . . .	10 cc. 10	6 cc. 50

2° Ces quantités de soude sont inférieures à celles indiquées par M. Farrington ; elles sont aussi inférieures à celles que donnent des solutions aqueuses glycérinées d'acide borique du même titre et qui sont :

Pour 20 cc. de solution d'acide borique à 1 gr. par litre,	3 cc. 2	au lieu de	2 cc. 50
— — à 2 gr. par litre,	6 cc. 45	—	4 cc. 30
— — à 3 gr. par litre,	12 cc. 90	—	6 cc. 50

3° Si l'on ajoute à un lait boriqué de la phénolphtaléine, puis de la soude N/10 jusqu'à coloration rosée très faible, et qu'on y verse ensuite de la glycérine neutre (1/4 du volume du lait environ), on voit la teinte disparaître immédiatement, et pour faire reparaître la couleur primitive, il faut (surtout si, pour favoriser l'opération, on ajoute au mélange autant d'alcool que de glycérine) verser une quantité d'alcali titré, qui est précisément complémentaire entre celle qu'absorberait le lait boriqué seul et celle que prendrait un égal volume d'une solution aqueuse glycérinée d'acide borique de même titre.

4° Le lactose, en sa qualité d'alcool polyatomique, est l'agent actif qui exalte la réaction acide de l'acide borique en solution aqueuse. Ce sucre, à la condition qu'il soit au moins à la dose de 250 à 300 gr. par litre dans la solution boriquée, se comporte comme la glycérine et permet le dosage acidimétrique rigoureux de l'acide borique.

Le procédé de recherche et de dosage de M. Denigès repose sur les faits que nous venons de signaler.

Recherche de l'acide borique. — On met dans un vase de Bohême 20 cc. environ de lait à essayer, quelques gouttes de phénolphtaléine, et on ajoute peu à peu, en agitant, de la soude N/10 jusqu'à coloration rosée très faible. Cela fait, on divise le liquide dans deux tubes ; dans l'un, on ajoute 2 à 3 cc. de glycérine et on agite : la coloration disparaît instantanément et ne

réapparait pas par addition de 2 gouttes de soude N/10 et agitation, même si le lait ne renferme que 0 gr. 15 à 0 gr. 20 d'acide borique par litre. Dans le deuxième tube, qui sert de témoin, on ajoute 2 gouttes de soude N/10 qui exaltent nettement la teinte de la phtaléine.

Si l'addition de glycérine ne produit pas, dans le premier tube, la disparition complète de la coloration, on peut conclure que le lait examiné renferme moins de 0 gr. 20 d'acide borique par litre.

Pour rechercher le borax, on ajoute, au préalable, au lait 1/2 cc. de HCl normal.

Dosage de l'acide borique. — M. Denigès s'est proposé d'étendre cet essai au dosage de l'acide borique. Il a cherché, pour cela, à se rendre un compte exact de l'influence du lactose. Il a constaté qu'à la dose de 250 à 300 gr. par litre, le lactose se comporte comme la glycérine et permet le dosage acidimétrique rigoureux de l'acide borique. A doses moindres, il retarde l'apparition de la teinte rouge de l'indicateur, proportionnellement à sa masse. Quand on emploie des solutions de lactose de même titre que des laits, on trouve que l'addition de doses variables d'acide borique donne des solutions de même titre acidimétrique.

On peut en juger par les chiffres du tableau suivant, dans lequel on a mis en expérience un lait renfermant 46 gr. de lactose par litre.

	DIFFÉRENCES ENTRE LES QUANTITÉS D'ALCALI N/10 employé pour saturer en présence de phtaléine.	
Teneur en acide borique par litre de lait ou de solution aqueuse.	1° 20 cc. de lait boriqué seul, puis additionné de glycérine et d'alcool.	2° 20 cc. d'eau boriquée seule, puis additionnée de glycérine et d'alcool.
—	—	—
0 gr. 50	0 cc. 65	0 cc. 55
1 gr.	1 cc. 15	1 cc. 20
2 gr.	2 cc. 15	2 cc. 20
3 gr.	3 cc. 20	3 cc. 40
4 gr.	5 cc. 40	5 cc. 50
5 gr.	6 cc. 70	6 cc. 70

On voit que, si, de la seconde colonne, on retranche la constante 0.15, on obtient un chiffre représentant la teneur du lait en acide borique par litre; cela jusqu'à la dose de 3 gr. De là un moyen rapide de dosage de cet acide.

Mode opératoire. — Mettre dans deux vases de Bohême identiques 20 cc. de lait, les placer sur une feuille de papier blanc et verser dans l'un d'eux 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine, puis de la soude N/10, jusqu'à teinte *faiblement* rosée, mais très visible par comparaison avec le témoin; ajouter alors 10 cc.

d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 90° et de glycérine, puis de la soude N/10, jusqu'à ce que la coloration rose, d'abord disparue, ait repris son intensité primitive. Noter exactement cette dernière quantité d'alcali employée : soit n cc.

La valeur (n—0.15) indiquera la proportion en gr. d'acide borique contenu dans 1 litre de lait essayé. Si, par exemple, n=1.85, cette proportion sera de 1.85—0.15=1 gr. 70 d'acide borique par litre.

Ce dosage est exact lorsque la quantité d'acide borique n'excède pas 3 gr. par litre et que la teneur du lait en lactose est comprise entre 40 et 50 gr.

Au delà de 3 gr., il faut diluer le lait et ajouter du sucre de lait, de manière que le liquide dilué renferme encore 45 gr. de lactose par litre.

Pour doser le borax, on ajoutera 1/2 à 1 cc. d'acide normal aux 20 cc. de lait, puis on opérera comme ci-dessus.

X. R.

Recherche des chromates dans le lait. — M. GUÉRIN (*Bull. commercial*, juin 1897, p. 273). — La recherche rapide des chromates dans le lait peut se faire de la façon suivante : on ajoute, à 5 ou 10 cc. de lait, 2 gouttes d'une solution à 1 p. 100 de sulfate de cuivre et 2 ou 3 gouttes de teinture de gaïac préparée au moment même, en faisant dissoudre un fragment de résine dans un peu d'alcool. Le lait pur donne une légère coloration verdâtre n'augmentant pas sensiblement et due à l'action du sel de cuivre sur les principes du lait. Le lait additionné de 0 gr. 01 de chromate par litre donne une coloration bleu ciel intense.

On contrôle cet essai préliminaire en plaçant 50 ou 100 cc. de lait dans un dialyseur, dont on fait plonger la partie inférieure dans 25 à 30 cc. d'eau distillée. Dans ces conditions, après douze heures, le lait pur ne communique à l'eau aucune coloration, tandis que le lait contenant 0 gr. 05 de chromate de potasse par litre, colore l'eau en jaune ; on divise alors celle-ci en plusieurs portions.

Dans l'une, on répète la réaction de la teinture de gaïac.

Dans une autre, on ajoute 5 à 10 p. 100 d'acide acétique et un peu de magnésium en poudre ; dans le cas de faibles quantités de chromate, le liquide clair est décoloré ; il prend une faible couleur verdâtre dans le cas de notable quantité.

Le liquide ainsi traité par le magnésium, abandonné à l'air, prend une teinte rose violacé, s'accentuant peu à peu.

Ces deux réactions (gaïac et magnésium) ne sont applicables que tant que le chromate n'est pas passé à l'état de sel

de chrome ; d'ailleurs, dans ce cas, son action antiseptique est nulle, et la coagulation du lait indique que l'on doit alors recourir à la méthode générale de destruction des matières organiques. Ni le sang, ni l'iode, ni le chlore, ne faussent la réaction à la teinture de gaïac ; l'acide cyanhydrique pourrait induire en erreur, mais le lait chauffé émettrait des vapeurs bleuissant le papier de gaïac. Enfin, si l'eau du dialyseur présentait une teinte douteuse, on pourrait la traiter par le noir animal en grain, qui n'enlève pas trace de chromate aux solutions de ce sel. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Extraction et propriétés analytiques du philippium. — M. Marc DELAFONTAINE (*Chemical News*, mai 1897, p. 229). — Le philippium a été rencontré dans les gadolinites, la samarskite, et dans un minéral de Bluffton (Texas), décrit et analysé comme fergusonite par MM. Hidden et Mackintosh. L'auteur a pu se procurer plusieurs kilogr. de cette fergusonite, et a reconnu que ce minerai était le meilleur pour l'extraction du philippium.

Extraction. — 500 gr. du minerai précédent bien pulvérisé sont traités dans une grande capsule de plomb par trois fois leur poids d'acide fluorhydrique concentré. La réaction s'opère avec un dégagement de chaleur assez intense et une effervescence considérable. Lorsque la réaction est calmée, on chauffe modérément, jusqu'à ce que la masse ne dégage plus de bulles gazeuses par l'agitation. On laisse refroidir, et on ajoute environ 1 volume d'eau ; les fluorures des terres rares, colorés en vert par de l'uranium, restent insolubles. On décante le liquide surnageant, et on lave à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau. Les fluorures insolubles sont placés dans une capsule de platine assez spacieuse et on les décompose par SO^4H^2. Les sulfates obtenus sont dissous dans l'eau et la solution résultant contient l'urane à l'état de sel uraneux, que l'on doit oxyder soit au moyen d'eau oxygénée, ou mieux au moyen du peroxyde de sodium ; la solution prend alors une belle coloration jaune.

L'acide oxalique précipite de la solution précédente les terres rares sous forme d'oxalates ; le fer et l'uranium restent en solution. Les oxalates sont calcinés, et les oxydes restant se présentent sous forme d'une poudre jaunâtre, complètement et rapidement soluble dans AzO^3H. La solution est rose foncé.

Le philippium peut être séparé de cette solution par divers procédés qui sont tous basés sur le fait que l'oxyde de philip-

pium a une basicité moins grande que ses congénères. On peut employer la précipitation fractionnée par une solution étendue d'ammoniaque ou par une solution de bioxalate de potasse. L'auteur donne la préférence à la décomposition fractionnée des nitrates par la chaleur; par ce mode opératoire, le philippium se sépare le premier, les terres de l'erbine ensuite, puis la terbine et l'yttria. Voici la manière d'opérer :

Le mélange des nitrates, après dessiccation, est chauffé dans une capsule à fond plat; la matière se boursoufle, puis entre en fusion tranquille; on laisse refroidir; le résidu solide se présente sous forme d'un verre rouge orangé, que l'on traite par l'eau qui en dissout une partie, en laissant un sel basique gélatineux d'une couleur jaune sombre.

La même opération est répétée sur la partie en solution dans l'eau, aussi longtemps qu'on obtient un résidu insoluble coloré, et jusqu'à ce que le produit fondu se redissolve entièrement dans l'eau en donnant un liquide laiteux jaunâtre, doué d'une fluorescence verte. Les opérations précédentes peuvent être abrégées par addition d'ammoniaque diluée au premier liquide aqueux obtenu, et par digestion de plusieurs heures dans un endroit chaud. L'auteur trouve ce dernier procédé plus avantageux que d'évaporer les liquides successifs et de calciner les résidus. Le sous-sel obtenu dans ces conditions est soumis à de nouvelles décompositions, jusqu'à obtention d'un beau produit jaune orangé, qui est un nitrate basique, lequel se redissout avec lenteur dans AzO^3H très dilué, en donnant une solution orangée.

Caractères. — Le philippium donne deux oxydes, un oxyde blanc et un peroxyde de couleur orange. Les sels du premier composé sont incolores, très stables et cristallisent généralement bien.

Le sulfate double de potassium et d'oxyde philippeux est soluble dans une solution saturée de sulfate de potasse.

Le nitrate cristallisé est incolore; lorsqu'on le chauffe jusqu'à fusion, il se transforme en un verre rougeâtre, qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau, mais donne facilement des solutions troubles contenant le sel sous forme colloïdale, qui passe très facilement au travers d'un filtre.

L'oxyde philippique possède une couleur rouge orangé plus intense, lorsqu'il provient surtout de la calcination du nitrate ou de l'acétate.

L'hydrate de cet oxyde est légèrement jaune; par calcination, il devient rouge.

L'oxyde philippique, traité par AzO^3H dilué, se dissout en donnant une solution jaune; dans l'acide concentré et chaud, il se dissout avec effervescence, en donnant le nitrate philippeux

incolore. Avec HCl, il dégage du chlore et il est ramené à l'état de protosel. Les autres acides, à l'ébullition avec l'alcool, donnent la même réaction. H. C.

Dosage du soufre dans la fonte. — M. A. BLAIR (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 114). — Il y a deux méthodes de dosage du soufre dans la fonte : 1° la méthode par dégagement d'hydrogène sulfuré ; 2° la méthode par oxydation. Les résultats obtenus, même en faisant passer l'hydrogène sulfuré, mélangé d'hydrogène, dans un tube rempli de pierre ponce chauffé au rouge, sont toujours trop faibles. Le résidu contient toujours du soufre.

La fonte, d'après l'auteur, renferme le soufre sous quatre états différents : 1° le soufre transformable par H Cl en hydrogène sulfuré ; 2° le soufre dégagé par H Cl, sous forme d'autres composés non absorbables par les solutions alcalines de plomb et inoxydables par le brome ou le permanganate de potassium ; 3° le soufre inattaqué par H Cl, mais oxydé par $Az O^3 H$ ou l'eau régale ; 4° le soufre inattaqué par H Cl, $Az O^3 H$ ou l'eau régale.

La meilleure méthode de dosage du soufre dans la fonte est, d'après l'auteur, celle de Bamber. On dissout 5 gr. dans $Az O^3 H$ concentré ; on ajoute 2 à 5 gr. de nitrate de potasse ; on évapore à sec dans une capsule de platine et on calcine. On traite par l'eau additionnée d'un peu de carbonate de soude ; on filtre, et on lave à l'eau carbonatée. On acidule avec H Cl ; on évapore à sec ; on redissout dans l'eau avec quelques gouttes d'H Cl, et on précipite à l'ébullition avec le chlorure de baryum.

P. T.

Analyse des minerais de fer. — M. G. AUCHY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 139). — L'auteur présente d'abord une modification de la méthode de Sarnström pour le dosage du manganèse (1), permettant d'obtenir aisément et facilement le point exact de neutralisation. On ajoute 7 gr. de chlorure d'ammonium ; on complète à 400 ou 500 cc. On ajoute du carbonate de soude à froid, jusqu'à léger trouble de la solution, sans apparence de précipité. On fait bouillir en agitant fréquemment. On ajoute alors 1 cc. d'une solution de carbonate de soude à 450 gr. par litre, puis on titre au permanganate de potasse. L'analyse des minerais de fer se fait de la façon suivante :

Mode opératoire. — On dissout 0 gr. 5 de minerai et on sépare la silice à la manière ordinaire. On ajoute environ 7 gr. de chlorure d'ammonium au filtrat et on dilue à 300 cc. On ajoute une solution de carbonate de soude comme il est indiqué plus haut.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 196.

On fait bouillir quelques minutes, en agitant fréquemment. On ajoute 5 gouttes de la solution de carbonate de soude. On laisse reposer le précipité d'oxyde de fer. On filtre et on lave à l'eau chaude.

L'oxyde de fer précipité contient l'acide titanique, l'acide phosphorique et une petite quantité d'alumine, de chaux et de magnésie. On dissout sur le filtre par HCl chaud; on ajoute la solution d'alumine obtenue plus loin et on précipite par l'ammoniaque. On filtre, on pèse et on dose l'alumine par différence. Le filtrat est ajouté ultérieurement à la liqueur principale après précipitation du manganèse.

Le filtrat provenant de la première précipitation de l'oxyde de fer contient tout le manganèse. On fait bouillir pour chasser les dernières traces de CO^2 (précaution absolument nécessaire). On ajoute de l'ammoniaque en léger excès et on fait bouillir. L'alumine précipitée, pure de manganèse et contenant quelquefois un peu de magnésie, est filtrée et lavée à l'eau chaude. On la redissout dans HCl et on l'ajoute à la solution d'oxyde ferrique. Le filtrat de l'alumine est porté à l'ébullition et titré au permanganate.

Le manganèse précipité est redissous dans HCl. On reprécipite et on filtre le manganèse à l'état de sulfure, et on termine les dosages de la chaux par titrage au permanganate et de la magnésie par le procédé ordinaire.

Si le minerai contient du zinc, du nickel et du cobalt, le procédé est modifié de la façon suivante : dans le filtrat du précipité d'oxyde de fer, l'alumine, le nickel, le cobalt, le manganèse et le zinc sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les sulfures sont filtrés et redissous dans HCl ; les sulfures de nickel et de cobalt restent insolubles. On sépare ces divers métaux par les procédés ordinaires.

L'auteur applique aussi la méthode de Sarnström à l'analyse des minerais de zinc. Il procède de la façon suivante : on dissout le minerai dans HCl. S'il n'y a pas assez de fer présent, on ajoute du chlorure ferrique en quantité suffisante. On ajoute ensuite environ 7 gr. de chlorure d'ammonium ; on dilue à 300 cc.; on neutralise à froid par le carbonate de soude de la façon déjà décrite ; on fait bouillir pendant une minute. On ajoute 1 cc. de solution de carbonate de soude, puis on titre le manganèse par le permanganate. On filtre le mélange des oxydes de fer et de manganèse (d'après Crookes, le zinc n'est pas entraîné par le bioxyde de manganèse précipité de cette façon), et on lave à l'eau chaude ; finalement, on titre le zinc dans la liqueur filtrée par le ferrocyanure de potassium. Au lieu de filtrer et de laver les oxydes, on peut faire un volume, filtrer et prélever une partie aliquote du liquide. P. T.

Un nouveau perforateur. — M. G. MORPURGO (*Pharm. Post*, 1897, p. 243). — L'appareil se compose d'un tube *a*, de 20 centim. de long et 5 centim. de diamètre, terminé à la partie inférieure par un tube beaucoup plus petit. La partie supérieure est fermée par un bouchon pourvu d'un tube *c* qui pénètre à l'intérieur et est muni d'un réfrigérant.

Dans l'intérieur se trouve une éprouvette de 1 centim. 1/2 de diamètre et de 10 centim. de haut, portant un bec à son rebord supérieur. Dans l'éprouvette se trouve un tube (libre) dont l'extrémité supérieure est en forme d'entonnoir. Le perforateur, ainsi établi, est monté sur un ballon à extraction.

On place le liquide à « perforer » dans l'éprouvette *d*; on bouche l'appareil, et, par le réfrigérant *c*, on fait couler le liquide extracteur, éther ou éther de pétrole, en quantité convenable. L'opération se conduit de la manière ordinaire. C. F.

Caractères de l'essence de santal. — M. HENDRIX (*Journ. de pharm. d'Anvers*, nov. 1896). — L'essence de santal doit être incolore ou légèrement jaune, avoir une consistance épaisse et une odeur fortement aromatique, un goût piquant et une réaction neutre ou légèrement acide. D'après Schimmel et Umney, sa densité doit être au moins 0.975 à 15 degrés et 1 partie d'essence doit se dissoudre entièrement dans 5 parties d'alcool à 70°.

Cet essai permet de déceler un mélange de 5 p. 100 des essences suivantes : essence de cèdre, de santal indien, de santal de Macassar, d'essence de térébenthine, d'essence de copahu et d'huile de ricin.

L'auteur propose l'essai suivant : on pèse, dans une fiole de 10 cc., 2 gr. d'une solution de 3 parties d'acide phénique cristallisé dans 1 partie d'alcool, et on ajoute 0 cc. 5 d'essence, puis on mélange parfaitement. On ajoute alors 0 gr. 5 d'HCl concentré sans agiter. A la zone de contact des deux liquides, il se forme, dans le cas de l'essence de santal pure, une coloration jaune qui, en quelques minutes, passe au rouge vif.

Avec l'essence de copahu, le liquide supérieur est coloré en mauve après quelques minutes, tandis qu'avec l'essence de cèdre, il devient laiteux, et une coloration brune se développe à la zone de séparation.

L'essence de santal des Indes orientales est lévogyre (— 16 à 20 degrés), tandis que l'essence de santal des Indes occidentales et de l'Australie sont dextrogyres.

Parry recommande la détermination du santalol par ébullition avec de l'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium, pendant une heure et demie ; on lave l'acétate ; on sèche et on saponifie. Une bonne essence contient au moins 90 p. 100 de santalol ; l'essence de cèdre en contient seulement 15 p. 100 et le baume de copahu 7 p. 100. P. T.

Dosage de l'acide tartrique, de l'acide malique et de l'acide succinique dans les vins. — MM. SCHMIDT et HIOPE (*Methods of Analysis. Depart. of Agricult.*, 1896). — On évapore 200 cc. de vin à moitié de leur volume : on refroidit, et on ajoute une solution de sous-acétate de plomb, jusqu'à réaction alcaline. On filtre, et on lave à l'eau froide jusqu'à élimination presque complète du plomb. On fait passer, à l'aide d'eau chaude, le précipité dans un vase conique, et on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré. On filtre chaud, et le sulfure de plomb est lavé à l'eau chaude jusqu'à non-acidité. Le filtrat et les eaux de lavage sont évaporés à 50 cc. et soigneusement neutralisés par la potasse. On ajoute ensuite un excès de solution saturée d'acétate de chaux, et on laisse reposer de deux à six heures, en agitant fréquemment. On filtre et on lave. Le précipité de tartrate de chaux est converti en oxyde par calcination. Après refroidissement, on dissout dans 10 à 15 cc. d'HCl normal, et on titre l'excès d'acide. A l'aide de ces données, on calcule l'acide tartrique, et on ajoute au chiffre trouvé 0 gr. 0286 pour la quantité d'acide tartrique restée en solution. Le filtrat du tartrate de chaux est évaporé à 25 cc., refroidi, et mélangé avec 3 fois son volume d'alcool à 96°. On laisse reposer pendant plusieurs heures ; on recueille le précipité sur un filtre taré ; on sèche à 100 degrés et on pèse. Ce précipité représente la somme des sels de chaux correspondant aux acides malique, succinique, sulfurique et à la petite quantité d'acide tartrique restant. On dissout ce précipité dans une petite quantité d'HCl ; on filtre, et on lave à l'eau chaude. On ajoute au filtrat chaud une solution de carbonate de potassium ; on filtre, et on lave le précipité de carbonate de chaux obtenu. Le filtrat, contenant les sels de potasse, est neutralisé par l'acide acétique, évaporé à un petit volume, et précipité à chaud par le chlorure de baryum. Le précipité, constitué par le succinate, et le sulfate de baryte est filtré, lavé à l'eau chaude et traité sur le filtre par HCl dilué. Le sulfate de baryte restant est lavé, séché, calciné et pesé. Dans le filtrat, qui contient le succinate de baryte, le baryum est précipité par SO^4H^2, lavé, séché, calciné et pesé. A l'aide de ce chiffre, on calcule l'acide succinique

correspondant. L'acide succinique, l'acide sulfurique et l'acide tartrique restant en solution (soit 0.0281) sont calculés en sels de chaux et sont déduits du poids total du précipité de chaux. La différence est constituée par du malate de chaux.

P. T.

Essai du sirop de framboises. — M. RIEGEL (*Journ. de pharm. de Liège*, mai 1897, p. 151, d'après *Pharm. Zeit.*, 1897, p. 247). — La couleur du sirop dilué de 3 à 4 vol. ne doit pas être modifiée par addition d'une solution d'iode; ce réactif décolore le suc de myrtilles. En agitant 10 cc. de sirop dilué de son volume d'eau avec une pincée de magnésie calcinée, on obtient un précipité gris clair, et le liquide filtré, coloré en vert, rougit par SO^4H^2 dilué. Ce liquide se colore en brun par addition de chlorure ferrique, tandis qu'une coloration violette indique la présence d'acide salicylique. L'acide benzoïque employé comme conservateur produit un trouble ou même un précipité de teinte isabelle. Le précipité est bleu grisâtre, si le suc de framboises contient du suc de cerises. Un brin de laine, chauffé dans une capsule de porcelaine avec 10 gr. de suc dilué de 2 à 3 vol. et acidifié par l'acide tartrique, ne doit pas être coloré après plusieurs lavages à l'eau ; les colorants dérivés de l'aniline se fixent, au contraire, sur la laine et ne peuvent être enlevés par lavage.

L'auteur propose les méthodes suivantes pour la recherche du sirop de fécule et de l'alcool :

En présence du sirop de fécule, il se forme un précipité par addition de nitrate de baryte, tandis que le sirop de framboises dilué ne donne qu'une faible opalescence. On recherche le sirop de fécule par le dosage du sucre réducteur avant et après inversion. On polarise après inversion et après fermentation pour voir si le liquide est dextrogyre. Pour faire fermenter, on ajoute à 100 cc. de sirop dilué (1:5) 10 cc. HCl dilué ; on chauffe une heure au bain-marie; on neutralise exactement, et on ajoute un peu de levure pressée et exempte d'amidon. Quand la fermentation a cessé, on ajoute 1/10 de vol. d'acétate basique de plomb et 2/10 de carbonate de soude ; on agite ; on clarifie avec le talc, et on polarise. Si le liquide est dextrogyre, c'est que le sirop renfermait du sirop de fécule.

On constate la présence de l'alcool par distillation ; on ajoute à une partie du liquide distillé quelques gouttes de solution d'iode, puis une quantité de soude caustique diluée telle que le liquide reste coloré en jaune. En présence de l'alcool, il se forme un notable dépôt d'iodoforme ; on détermine alors le poids spécifique du distillat. L'addition d'essence de fruits est décelée par l'odeur du liquide distillé.

D'après l'auteur, la recherche des matières colorantes dans le sirop de framboises par l'alcool amylique ne donne pas de résultats concluants, car on trouve dans le commerce des colorants « framboise » qui ne sont pas enlevés par l'alcool amylique.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 27 février 1897 au 19 mars 1897 (1).

264.703. — 6 mars 1897. — **Colardeau.** — Nouveau procédé de fabrication du phosphore donnant, comme sous-produits, de l'acétylène et de l'hydrogène.

264.750. — 6 mars 1897. — **Ricard.** — Procédé d'utilisation des résidus des fabrications de la soude, de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique, avec production simultanée d'acide chlorhydrique et de sulfate de fer ou de de cuivre.

264.801. — 9 mars 1897. — **Société J. W. Matheson et Co Limited.** — Procédé de fabrication des acétanilides et acétoluides.

264.871. — 11 mars 1897. — **Etard.** — Préparation industrielle du cyanure de potassium par l'action du ferrocyanure sur le sulfocyanure de potassium.

264.997. — 15 mars 1897. — **Boblique.** — Procédé de préparation du phosphore par électrolyse.

265.186. — 19 mars 1897. — **Schmidt.**— Nouveau procédé de fabrication de l'acétate de plomb, de cuivre et autres métaux et appareils s'y rapportant.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste, âgé de 24 ans, au courant des analyses métallurgiques et des analyses de sucrerie et de distillerie, désire trouver un emploi. — S'adresser à M. Deval, 5, rue Brezin, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

10290. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les fontes et les aciers ;

Par MM. Ad. CARNOT et GOUTAL.

I. *Dosage du carbone.* — Depuis que Berzélius a recommandé l'emploi du chlorure cuivrique neutre et froid, comme dissolvant de la fonte, en vue de déterminer le carbone qu'il laisse insoluble, cette méthode a été modifiée par différents auteurs, principalement dans le but de rendre l'attaque plus rapide.

On emploie généralement, aujourd'hui, à l'exemple de Blair et Dudley, une solution tiède de chlorure double de cuivre et de potassium contenant environ 25 p. 100 de ce sel et 10 p. 100 d'acide chlorhydrique (1). La durée de l'attaque varie avec le volume des grains métalliques, la température et l'agitation de la solution. Avec des fragments très petits (passés au tamis n° 80) et par une agitation mécanique continuelle, on peut obtenir la dissolution en trois quarts d'heure, à la température de 60 degrés. Avec des grains volumineux, surtout si l'agitation est insuffisamment renouvelée, l'attaque exige de six à quinze heures ; veut-on l'activer autrement que par l'agitation, c'est-à-dire en exagérant la proportion d'acide ou la température, on s'expose à des pertes sensibles en carbone, qui s'échappe sous forme de composés sulfurés ou hydrocarbonés.

Le nouveau dispositif, qui va être décrit, permet de diminuer beaucoup la durée de l'opération, sans entraîner aucune perte.

L'attaque se fait dans une fiole de verre conique, de 300 cc. de capacité et de 12 cent. de diamètre à la base. Cette fiole contient un disque perforé de 11 cent. de diamètre, formé d'une feuille de platine, que l'on a enroulée sur elle-même en forme de cylindre pour l'introduire par le col et que l'on a ensuite aplanie à l'aide d'un agitateur.

La prise d'essai peut varier entre 2 gr. et 5 gr., suivant qu'il s'agit d'une fonte ou d'un acier, que l'on a réduit soit en morceaux grossiers, soit en copeaux. On emploie, par gramme de métal, 50 cc. d'une solution à 30 p. 100 de chlorure double et l'on ajoute 4 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique. La solution cuivrique ayant été seule introduite au début dans la fiole, on ferme celle-ci au moyen d'un bouchon de caoutchouc muni

(1) Voir Ad. Carnot, *Méthodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers* (*Annales des Mines*, 2e sem. 1895).

de deux trous, qui sont traversés, le premier par un tube plongeant jusqu'au fond de la fiole et amenant un courant d'acide carbonique purifié, le second par un tube de dégagement.

Pour simplifier l'installation de plusieurs essais simultanés, on peut disposer, à la suite les unes des autres, un certain nombre de fioles semblables, réunies entre elles comme des flacons laveurs, traversées ainsi par un seul et même courant d'acide carbonique et placées sur un bain de sable ou de cailloux.

La liqueur cuivrique ayant été portée quelques secondes à l'ébullition, on laisse refroidir à 60 degrés et l'on introduit les fragments métalliques pesés; on rétablit le courant et l'on élève la température aux environs de 90-95 degrés.

L'attaque, dans ces conditions, se fait très rapidement et sans aucune perte appréciable de carbone. Des copeaux fins sont dissous en vingt minutes, des fragments de 0 gr. 500 à 0 gr. 800 en une heure, de gros morceaux de 5 gr. en une heure et demie.

Le courant d'acide carbonique a le double avantage de maintenir constamment le liquide en agitation, ce qui hâte beaucoup l'attaque, et de créer dans la fiole une atmosphère non oxydante, grâce à laquelle on évite le dépôt d'hydrate ferrique, qui se produit toujours au contact de l'air, lorsque la solution est très faiblement acide. Enfin, le disque de platine, agissant comme élément de pile, facilite beaucoup l'attaque du métal qu'il touche.

Lorsque le cuivre précipité a été complètement redissous, on recueille sur un filtre d'amiante le carbone resté insoluble; on le lave avec du chlorure double étendu et acide, et l'on termine par de l'eau bouillante. On essore vigoureusement à la trompe et l'on brûle finalement dans un courant d'oxygène, sans dessiccation préalable, car l'expérience a montré que la dessiccation occasionne une perte parfois sensible. L'acide carbonique produit par la combustion est retenu dans un tube d'absorption exactement taré.

Cette nouvelle méthode de dosage du carbone, soumise à des essais de contrôle très rigoureux, a fourni des résultats absolument comparables à ceux de la méthode ordinairement employée, et cela dans un temps beaucoup plus court; le dosage du carbone total peut être exécuté d'une façon très exacte en une heure et demie.

II. *Dosage du soufre.* — La méthode consistant à dissoudre le fer, pour doser le soufre dans le résidu, a déjà, depuis longtemps, été recommandée par Gintl, qui employait le perchlorure de fer acide (1), par Meineke, qui lui substitua le bichlorure de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 427.

cuivre avec chlorure de sodium (1); elle a été reprise plus récemment par quelques auteurs, qui ont cherché à accélérer l'attaque en chauffant et acidifiant la liqueur.

On arrive plus rapidement et plus sûrement à des résultats exacts en employant le même dispositif que pour le carbone.

Après attaque par la solution de chlorure cupripotassique très faiblement acidifiée, chaude, constamment remuée et préservée de l'oxydation par un courant lent d'acide carbonique et en présence d'une feuille de platine, le soufre se trouve tout entier dans le résidu insoluble. Nous avons observé qu'il peut être en partie à l'état de sulfure de fer, mais surtout, en général, à l'état de sulfure de cuivre, provenant de la transformation du sulfure de manganèse par le sel cuivrique.

Lorsque le résidu insoluble a été isolé sur un filtre d'amiante et lavé, comme précédemment, on le traite par un mélange formé de 5 cc. d'acide chlorhydrique, 15 cc. d'eau, 1 cc. de brome. On laisse quelque temps à froid, puis on élève lentement la température et l'on chauffe à l'ébullition pour chasser le brome. On neutralise la solution filtrée par l'ammoniaque pure; on revient en arrière par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum. Le précipité ne contient, en général, que des traces insensibles de silice et peut être directement pesé après lavage et calcination. La purification, si on la jugeait utile, se ferait aisément par addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique ou de quelques grains de fluorure d'ammonium et évaporation avec quelques gouttes d'acide sulfurique.

Cette méthode fournit, pour les teneurs moyennes, un dosage du soufre aussi bon que la méthode d'oxydation *directe* (Arnold) ou la méthode dite *d'évolution* (Rollet-Campredon); mais, tandis que la première exige environ deux journées, elle ne demande que trois heures; il est vrai que la méthode d'évolution est plus rapide encore, parce qu'elle remplace la pesée par une évaluation volumétrique, mais elle nécessite une installation compliquée, difficile à réaliser en dehors des laboratoires spécialement consacrés à ce genre de travaux. La méthode que nous présentons est, d'ailleurs, spécialement avantageuse pour l'appréciation des très faibles teneurs en soufre, qui échappent à la méthode d'évolution, et pour le cas des aciers au tungstène, au titane, au cuivre et au nickel, où la méthode d'évolution ne donne pas toujours la totalité du soufre.

III. *Dosage du phosphore.* — L'emploi de la solution de chlorure double de cuivre et de potassium, dans un état de neutra-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*,, t. X, p. 280.

lité parfaite, permet de laisser la totalité du phosphore dans le résidu insoluble à l'état de phosphure de fer. Notre procédé ne diffère pas, en principe, de celui de Gintl et surtout de Meineke; mais l'emploi de notre dispositif permet d'obtenir une attaque rapide, sans emploi d'acide et sans dépôt d'hydrate ferrique. On peut, à l'exemple de ces auteurs, effectuer le dosage du phosphore après celui du soufre, sur le résidu d'une seule et même opération.

Pour le dosage spécial du phosphore, nous conseillons d'opérer de la manière suivante :

Traiter le résidu, après lavage, par l'acide azotique et le brome ; filtrer ; porter à l'ébullition avec quelques décigrammes d'acide chromique pour détruire les composés carburés ; saturer par l'ammoniaque et revenir en arrière par quelques gouttes d'acide azotique, enfin précipiter par 50 cc. de liqueur nitromolybdique à la température de 45 degrés environ. De nombreux essais nous ont montré que, dans ces conditions, à température très modérée et en présence de très peu de fer, le précipité de phosphomolybdate a sa composition normale ; il peut être recueilli directement sur un filtre taré, lavé à l'eau azotique au centième, essoré à la trompe, séché à 100 degrés et pesé. La silice se trouve éliminée, sans que l'on ait besoin d'une évaporation à sec; l'arsenic, s'il y en a dans le métal, passe entièrement en dissolution dans le sel cuivrique, ce qui peut même fournir un moyen exact de séparation de l'arsenic et du phosphore.

IV. *Dosage du chrome.* — Le chrome des aciers chromés très carburés reste complètement insoluble, pourvu que l'on emploie une dissolution cuivrique absolument neutre. On pourra ensuite attaquer le résidu lavé et calciné par le peroxyde de sodium (méthodes Clarck, Saniter, Benazet), reprendre par l'eau la masse fondue, faire bouillir, puis doser l'acide chromique par l'eau oxygénée ou le sel de Mohr.

L'ensemble des opérations demande de deux à trois heures environ. Cette méthode est particulièrement avantageuse dans le cas des aciers, dont la faible teneur en chrome rend difficile l'attaque directe par le peroxyde de sodium. Malheureusement elle ne convient qu'aux aciers riches en carbone. Avec les produits peu carburés, il se dissout toujours, dans le réactif cuivrique, une quantité sensible de chrome qui échappe ainsi au dosage.

V. *Dosage du tungstène et du titane.* — Le tungstène et le titane restent également dans la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, lors même que celui-ci serait sensiblement acide.

Ils y sont à l'état de composés oxydés, si la teneur est faible ;

à l'état métallique, en grande partie, dans le cas de teneurs élevées.

Il suffit d'attaquer le résidu calciné, débarrassé de silice par l'acide fluorhydrique, à l'aide d'un mélange d'azotate et de carbonate de potassium, dans les proportions de 8 et 2 parties, comme l'a indiqué M. Defacqz (1), puis de reprendre par l'eau ; l'acide tungstique, entièrement dissous, est alors précipité sous forme de tungstate mercureux, qu'on lave bien et calcine en atmosphère oxydante pour peser l'acide tungstique pur. L'acide titanique, resté insoluble, est fondu avec du bisulfate de potassium. La solution aqueuse, contenant du sulfate ferrique, est réduite par l'acide sulfureux, puis additionnée d'acétate de sodium et portée à l'ébullition ; l'acide titanique précipité est recueilli, calciné et pesé.

Quand les précipités sont très faibles et que l'on peut hésiter sur leur véritable nature, on peut les caractériser par la méthode qui a été donnée par M. Lucien Lévy pour l'acide titanique (2) et par M. Defacqz pour l'acide tungstique (3). On traite le précipité calciné et pesé par un grain de bisulfate et 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique ; on chauffe doucement jusqu'aux vapeurs sulfuriques ; après refroidissement, on ajoute un cristal d'hydroquinone et on voit alors se produira une teinte rouge cramoisi avec l'acide titanique et violet améthyste avec l'acide tungstique.

En traitant directement par l'ammoniaque concentrée et chaude la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, puis évaporant cette solution, on peut retrouver dans le résidu des traces d'acide tungstique, qu'aucune autre méthode n'aurait permis de déceler. Ce résidu étant, en général, souillé par un peu de silice et d'oxyde de fer, on le chauffe avec un grain de bisulfate et 8 gouttes d'acide sulfurique ; après refroidissement, on ajoute un peu d'hydroquinone, et, en remuant avec l'agitateur, on voit apparaître une teinte violet améthyste très intense, qui marque la présence de simples traces d'acide tungstique.

Sur les phosphates naturels et industriels ;

Par M. Henri LASNE.

Dosage du fluor (*suite*).

J'ai décrit précédemment (4) la méthode de dosage du fluor dans les phosphates que j'avais indiquée en 1888. On a reproché à cette méthode d'être un peu longue.

(1) *Comptes rendus*, 16 novembre 1896, p. 309.
(2) *Ibid.*, 3 août 1896, p. 309.
(3) *Ibid.*, 29 novembre 1886.
(4) *Annales de chimie analytique*, 1897, pages 161 et 182.

Comme le but est avant tout scientifique, l'exactitude du résultat prime de beaucoup toutes les autres considérations. Le reproche n'est d'ailleurs pas bien grave, car j'ai pu achever des dosages dans une seule journée.

C'est sur ce reproche que s'est basé M. Ad. Carnot pour proposer, en 1892, la modification suivante : « Au lieu de recueillir le fluorure de silicium dans la soude caustique, on dirige le gaz dans du fluorure de potassium, le tube abducteur plongeant dans du mercure, pour éviter les obstructions. Il se forme ainsi du fluosilicate qu'on précipite par l'alcool, qu'on recueille sur un filtre taré, et qu'on pèse. » Cela paraît, en effet, plus rapide. Mais c'est bien dangereux.

Il y a toujours inconvénient à se servir, dans un dosage, d'un composé du corps même à doser ; en effet, cela rend toute vérification ultérieure impossible. Dans le cas actuel, il peut se former du fluosilicate, au contact du verre, sans qu'il y ait de fluor dans le corps à analyser ; il suffit, pour cela, que la liqueur devienne acide, même par l'acide carbonique. Il faut donc éviter tout dégagement de gaz acides. Or, cela n'est pas toujours facile.

Les phosphates à analyser contiennent, en effet, des carbonates, des matières organiques, de l'eau d'hydratation, parfois des chlorures. Il se dégage, dans l'attaque, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et, parfois, un peu d'acide chlorhydrique ; à tout cela, aucun inconvénient si l'on suit ma méthode. Il y a, d'ailleurs, également, dégagement de vapeur d'eau provenant du sulfate de chaux formé aux dépens du carbonate et qui devient anhydre à la température de la réaction.

On peut, il est vrai, calciner préalablement le phosphate à analyser ; mais, c'est là une complication et une cause d'erreur, qui ferait déjà perdre à la méthode l'avantage de rapidité qu'on lui attribue, car il est long et difficile de calciner à fond un phosphate. Cela n'éviterait pas, d'ailleurs, le dégagement de vapeur d'eau provenant du sulfate de chaux. Enfin, il faut retenir l'acide chlorhydrique par des tubes absorbants ; nouvelle et grave complication.

Si l'on néglige ces précautions, on aura des erreurs en trop, qui fausseront surtout les faibles teneurs en fluor.

Si on les prend et qu'il se dégage de la vapeur d'eau, on aura des pertes par décomposition partielle du fluorure de silicium, avant qu'il soit parvenu à la solution absorbante.

Pendant qu'avec la méthode au fluorure de calcium, on peut, sans inconvénient, chauffer le mélange jusqu'à l'ébullition de l'acide sulfurique, on est conduit, dans la méthode au fluosilicate de potasse, à modérer la chauffe pour ne pas distiller d'eau

ou d'acide faible, et, par suite, la décomposition est de beaucoup retardée, ou même reste incomplète.

Nous avons donc à craindre des erreurs en trop pour les faibles teneurs, et des erreurs en moins pour les teneurs élevées. C'est bien dans ces conditions qu'il existe certaines divergences entre les dosages de M. Ad. Carnot et les miens, comme on le verra plus loin. En résumé, cette méthode qui, sans doute, donne de bons résultats entre des mains très habiles, pourrait conduire à de très grosses erreurs entre des mains moins exercées, erreurs d'autant plus regrettables qu'elles remettraient en doute des vérités que je considère aujourd'hui comme acquises et qui ont une trop grande importance au point de vue de la genèse des phosphates.

Ajoutons, en dernier lieu, que, si l'on admet la possibilité de dégager le fluorure de silicium à l'état de pureté, il est encore bien plus simple et bien plus sûr de le recueillir et de le peser en nature, comme le fait Frésénius.

Il est un cas sur lequel je crois utile de revenir un instant : c'est celui de très faibles teneurs en fluor qui nécessitent la mise en œuvre de fortes prises d'essai. Dans ce cas, si le phosphate à analyser est riche en matière organique, il y a un abondant dégagement d'acide sulfureux qui se dissout dans la soude caustique, et vient entraver la suite des opérations. Dans le cas habituel, où il suffit de traiter 3 à 4 gr., comme dans les phosphates naturels, la petite quantité d'acide sulfureux produit est sans inconvénient ; mais il n'en est plus ainsi quand on veut doser le fluor dans les os, par exemple, où il faut traiter 20 gr. de matière pour obtenir un résultat certain.

On peut assurément calciner préalablement la matière, si l'on considère cette opération comme étant sans inconvénient ; cela paraît exact dans le cas des phosphates de chaux, mais ne le serait plus dans le cas des fluophosphates de sesquioxydes, surtout hydratés. En principe, je préfère donc éviter cette calcination préalable, et l'attaque marche très bien, en opérant comme d'habitude, à la condition d'ajouter au mélange d'acide sulfurique et de sable une proportion suffisante de bichromate de potasse bien desséché, ou mieux, récemment fondu et pulvérisé ; il se dégage, alors, au lieu d'acide sulfureux, de l'acide carbonique, qui est sans aucun inconvénient.

Dans un prochain article, je résumerai les résultats obtenus sur la teneur en fluor des phosphates.

Sur l'acidité fixe et l'acidité volatile des eaux-de-vie;

Par MM. X. ROCQUES et F. LUSSON.

Les eaux-de-vie qui ont vieilli en fûts, dans les conditions normales, renferment des acides fixes et des acides volatils dont le dosage peut donner des indications utiles. Les acides volatils proviennent en partie des acides du vin lui-même, qui ont été entraînés par distillation ; la plus forte proportion, dans les eaux-de-vie vieilles, est due à une oxydation directe produite pendant le vieillissement en fût.

Les acides fixes proviennent principalement du bois et entrent en dissolution au fur et à mesure que l'eau-de-vie séjourne dans les fûts. Les eaux-de-vie qui viennent d'être distillées sont, en effet, incolores; elles ne renferment pas d'acides fixes, et les acides volatils s'y trouvent en quantité toujours faible, mais variable, plus encore suivant la manière dont la distillation a été conduite, que suivant l'acidité du vin lui-même.

Le vieillissement est donc doublement caractérisé par l'oxydation de l'eau-de-vie et par la dissolution des principes acides que le bois peut lui céder. Mais le second caractère est éminemment variable, puisqu'il dépend de la façon dont l'eau-de-vie a été logée. Suivant qu'elle a été placée en fûts neufs ou en fûts vieux, qu'elle a été logée en foudres, en tierçons ou en petits fûts, sa richesse en principes provenant du bois varie beaucoup; sans compter que l'addition de copeaux, très fréquente et qu'on ne saurait considérer comme une pratique frauduleuse, viendrait souvent fausser les indications qui pourraient être déduites du dosage des acides fixes. Il n'en est pas moins nécessaire, cependant, de les doser pour connaître, par différence, les acides volatils que la distillation sépare toujours incomplètement et qu'on ne peut, par suite, doser par cette méthode.

Pour doser les acides fixes à 100° et les acides volatils, le procédé le plus simple consiste donc à doser, d'une part, l'acidité totale par titrage alcalimétrique direct, et, d'autre part, l'acidité fixe par titrage alcalimétrique du résidu fixe à 100° redissous dans l'eau.

Nous opérons de la manière suivante :

Dans deux vases de verre à fond plat, on verse 25 cc. d'eau-de-vie.

Le dosage de l'acidité totale est fait sur une des prises d'essai étendue d'eau, par titrage au moyen d'une solution de soude N/20, en présence de phénol-phtaléine comme indicateur ; la fin de la réaction pouvant être précisée par des essais à la touche sur papier de tournesol sensible. L'acidité est calculée en acide acétique.

Le second vase est placé sur un bain-marie bouillant, où il est maintenu pendant trois heures ; au bout de ce temps, tous les acides volatils sont chassés ; on verse dans le vase environ 30 cc. d'eau tiède, et on titre par le même procédé. Les acides fixes étant également calculés en acide acétique, on a, par différence, les acides volatils.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus avec des eaux-de-vie de différents âges et de provenance des Charentes :

Eaux-de-vie des Charentes.

Acidité exprimée en acide acétique et calculée en grammes par hectolitre d'alcool à 100° :

AGE DE L'EAU-DE-VIE	ACIDITÉ fixe.	ACIDITÉ volatile.	ACIDITÉ totale.	PROPORTION des acides volatils p. 100 des acides totaux.
Moins d'un an. . .	2.10	6.80	8.90	76
—	1.20	7.90	9.10	87
—	3.63	18.07	21.70	83
—	3.58	13.82	17.40	80
—	5.45	16.65	22.10	75
—	3.43	23.97	27.40	87
—	3.50	27.00	30.50	88
—	6.85	17.40	24.25	71
—	6.90	29.50	36.40	81
—	7.05	21.15	28.20	75
De 1 à 2 ans. . .	16 30	52.20	68.10	76
—	14.34	39.36	53.70	73
—	12.40	32.60	45.00	72
(En foudre).	4.58	25.64	30.22	84
De 2 à 3 ans. . .	3.50	30.10	33.60	89
—	3.70	36.70	40 40	90
—	3.80	19.80	22.60	86
—	13.28	37.32	50.60	73
—	18.89	65.11	84.00	77
—	18.46	55.24	73.70	75
De 5 à 6 ans. . .	11.20	21.10	32.30	65
—	22.00	56.70	78.70	72
De 7 à 8 ans. . .	5.58	31.62	37.20	85
De 10 à 11 ans. .	12.40	24.50	36.90	66
—	36.20	55.80	92.00	60
—	28.00	72.30	100.30	71
De 16 à 17 ans. .	22.70	47.60	70.30	67
De 20 à 21 ans. .	58.20	80.10	142.00	66
—	17.70	104.20	121.90	85

AGE DE L'EAU-DE-VIE	ACIDITÉ fixe.	ACIDITÉ volatile.	ACIDITÉ totale.	PROPORTION des acides volatils p. 100 des acides totaux.
De 22 ans.	48.10	93.90	142.00	66
De 32 ans.	29.60	81.30	110.90	73
De 35 ans.	126.80	173.20	300.00	57
De 38 ans.	58.30	123.70	182.00	67
De 39 ans.	68.20	137.10	205.30	66
De 44 ans.	174.20	179.50	343.70	52
De 46 ans.	51.20	95.20	146.40	65
De 56 ans.	66.90	60.00	126.90	47.20
De 80 ans.	127.50	265.50	393.00	67.50

Ces résultats, malgré les grandes variations qui sont la conséquence nécessaire des différences de logement, indiquent, cependant :

1° Que l'acidité fixe augmente avec le vieillissement aussi bien que l'acidité volatile ;

2° Que le rapport entre les acides volatils et les acides fixes diminue avec le vieillissement ;

3° Que la proportion des acides fixes ne dépasse pas 40 p. 100 de l'acidité totale pour les eaux-de-vie de 1 à 25 ans.

En résumé, toutes ces considérations nous permettent de conclure, comme nous l'indiquions tout d'abord, que le vieillissement vrai de l'eau-de-vie dépend surtout de l'oxydation qu'elle a subie, c'est-à-dire de la proportion d'aldéhydes et d'acides volatils qui se sont formés à ses dépens ; on appréciera mieux ce vieillissement en retranchant l'acidité fixe de l'acidité totale avant de déterminer le coefficient d'oxydation.

Nous proposons de donner le nom de *coefficient d'oxydation total* au rapport de la somme des aldéhydes et des acides totaux à la somme totale des impuretés. C'est ce coefficient dont l'un de nous avait proposé l'adoption, et qu'il avait simplement désigné sous le nom de *coefficient d'oxydation* (1).

On donnerait alors le nom de *coefficient d'oxydation réel* au rapport de la somme des aldhéydes et des acides volatils à la somme totale des impuretés, diminuée de l'acidité fixe.

Pour fixer les idées, prenons, par exemple, une eau-de-vie renfermant par hectolitre d'alcool à 100° :

Impuretés totales	450 gr.
Acides fixes.	43 —
— volatils.	63 —
— totaux	106 —
Aldéhydes	25 —

(1) *Annales de chimie analytique,* 1897, p. 42.

Le *coefficient d'oxydation total* sera de $\frac{(106 + 25)\ 100}{450} = 29$,

et le *coefficient d'oxydation réel* sera de $\frac{(63 + 25)\ 100}{450 - 43} = 22$.

En résumé, il est intéressant, dans l'analyse des eaux-de-vie, de déterminer l'acidité fixe à 100°, qui constitue un nouvel élément d'appréciation, de caractère secondaire, il est vrai, puisqu'il dépend plus du mode de logement de l'eau-de-vie que de la nature même de cette dernière (1).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse optique des urines. — M. F. LANDOLPH (*Comptes rendus*, 12 juillet 1897, p. 118). — Le sucre diabétique a un pouvoir réducteur double de celui du sucre de raisin ; 100 gr. de ce sucre correspondent en réalité à 441 gr. d'oxyde de cuivre et non à 220 gr. 5. Ce sucre est thermo-positif comme le sucre commercial, c'est-à-dire qu'examiné une première fois à la température ordinaire, au polaristrobomètre, et réexaminé ensuite après ébullition, le pouvoir optique a augmenté légèrement, souvent même de plusieurs degrés.

Dans les urines diabétiques, la quantité de sucre indiquée par le polaristrobomètre correspond à celle trouvée par la fermentation, mais, en dosant le sucre par la liqueur de Fehling, on ob-

(1) A titre d'indication, pour montrer l'influence du bois sur la proportion des acides fixes contenus dans les eaux-de-vie, nous citerons l'expérience suivante :

5 gr. 8 de copeaux de chêne ont été placés dans un ballon avec 200 cc. d'alcool à 50°, pur. On a fait bouillir douze heures au réfrigérant ascendant.

Le liquide refroidi renfermait :

Acides totaux	0.390 par litre.
— fixes.	0.360 —

Soit, par hectolitre à 100° :

Acides totaux	78 gr.
— fixes.	72 —

L'intensité colorimétrique de ce liquide, comparée à celle des cognacs de cinq à dix ans, était environ trois fois plus forte :

	Intensité colorimétrique.
Infusion alcoolique de bois.	100
Cognacs de cinq à dix ans.	35
	31
	45

L'acidité fixe provenant du bois pourrait donc être évaluée à $\frac{72}{3} = 24$ gr. par hectolitre d'alcool à 100°.

tient une quantité d'autant plus élevée, que le sucre diabétique est supérieur au sucre thermo-optique négatif, dont le pouvoir réducteur seul se rapproche de celui du sucre de raisin. Le dosage par la liqueur de Fehling doit être abandonné, parce que son exactitude est douteuse, vu les différences dans les appréciations colorimétriques, parce que bon nombre d'urines réduisent beaucoup, sans cependant renfermer de sucre; de plus, ce dosage part d'un principe faux, le sucre diabétique ne réduisant pas au même degré que le glucose. Pour les coefficients de réduction, il faut observer exactement la température d'introduction de réaction qui, pour quelques rares urines, est déjà un peu supérieure à 50 degrés, est comprise entre 71 et 76 degrés pour les urines diabétiques et atteint 100 degrés pour les urines normales, après quatre minutes d'ébullition.

Le sucre diabétique donne un hydrate de protoxyde de cuivre jaunâtre, pâteux et assez léger, tandis que le sucre de raisin, le sucre commercial, l'acide urique, etc., donnent un anhydride de protoxyde de cuivre rouge vif ou rouge foncé, sablonneux et lourd. Le sucre diabétique est stable et reste intact même pendant plusieurs mois.

Le sucre diabétique est accompagné d'une certaine quantité de sucre thermo-optique négatif perdant par ébullition, en partie ou en totalité, son pouvoir rotatoire positif. Ce sucre fermente plus lentement que le sucre diabétique. L'auteur a eu à examiner des urines déviant à droite de plusieurs degrés et qui, portées à ébullition, perdaient leur pouvoir dextrogyre et ne donnaient plus que la déviation normale lévogyre due surtout à l'acide urique et aux urates. X. R.

Nouveau réactif des albumines urinaires. — M. BOUREAU (*Répertoire de pharmacie,* mai 1897, p. 237, d'après *C. R. Soc. de biol.*, 1897, p. 317). — Il est important au point de vue clinique de pouvoir déceler la présence des albumines coagulables dans une urine. A dose d'une goutte par cc. d'urine, l'acide oxyphénylsulfureux tenant en solution un tiers d'acide sulfosalicylique précipite sous forme d'un voile blanc les albumines coagulables et les alcali-albumines, sans entraîner les propeptones, peptones, alcaloïdes, antipyrine, salicylates, urates et phosphates. Ce réactif est donc bien caractéristique de l'albuminurie vraie.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Solubilité du sulfure de cuivre dans les polysulfures alcalins en fusion. — MM. PROST et VAN DE CASTEELE (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, juin 1897, p. 99). — Le sulfure de cuivre obtenu par voie humide n'est pas complètement insoluble dans les sulfures alcalins, et cette solubilité est augmentée lorsqu'on le fond en présence de polysulfures alcalins. Dans l'analyse des métaux, le procédé de transformation en sulfo-sels solubles dans l'eau des métaux du sixième groupe, par leur fusion avec le carbonate de soude ou de potasse et le soufre, est fort sujet à caution en ce qui concerne le cuivre. La quantité de sulfure de cuivre entrant en combinaison avec le polysulfure augmente rapidement avec la quantité de réactif employé. Les auteurs ont recherché les relations existant entre la nature et la quantité du fondant employé et la quantité de cuivre dissous.

En fondant pendant une heure trois quarts, dans un creuset de porcelaine couvert, 0 gr. 1 de cuivre à l'état de nitrate avec des quantités variables et croissantes de fondant formé de parties égales de carbonate de soude et de soufre, et dosant le cuivre transformé en sulfo-sels, les résultats ont été de 2.80 p. 100, en employant 5 gr. de fondant, et ont augmenté rapidement pour arriver à 60 p. 100 avec 26 gr.

En substituant le carbonate de potasse au carbonate de soude, la transformation du cuivre est plus grande, et on arrive à 98.20 p. 100 pour 26 gr. de fondant.

Ces quantités de sulfure de cuivre dissous ne sont donc pas négligeables.

En faisant varier la durée de la fusion, les auteurs ont remarqué qu'une fusion prolongée avait pour effet de diminuer la quantité de cuivre passant à l'état de sulfo-sel. Pour une proportion donnée de fondant, la transformation du sulfure de cuivre atteint rapidement son maximum ; après une demi-heure de chauffe en présence de 26 gr. de foie de soufre, 0 gr. 154 de métal passent à l'état soluble.

En présence de l'étain, cette transformation est moins accentuée, et la fusion, pendant une heure trois quarts, d'un mélange de de 0 gr. 1 de cuivre (nitrate) et de 26 gr. de foie de soufre avec le produit du traitement par AzO^3H de 3 gr. d'étain pur, n'a donné que 0 gr. 0395 de cuivre passé à l'état de sulfo-sel.

De l'ensemble de ces essais, il résulte :

1° La quantité de cuivre transformé en sulfo-sel par fusion avec un carbonate alcalin et du soufre croît rapidement avec la proportion de fondant employé.

2° L'action du carbonate de potasse est plus énergique que celle du carbonate de soude.

3° La quantité de cuivre passant à l'état de sulfo-sel paraît être inversement proportionnelle à la durée de la fusion ; le maximum en est rapidement atteint.

4° La présence en forte proportion d'un métal susceptible d'être transformé en sulfo-sel semble diminuer l'action du foie de soufre sur le sulfure de cuivre.

Ainsi, les méthodes dans lesquelles le cuivre est amené à l'état de sulfure, par fusion avec le foie de soufre, pour être ensuite dosé, après élimination par l'eau des métaux du sixième groupe, transformés en sulfo-sel, sont fortement sujettes à caution et peuvent même ne pas permettre la constatation qualitative de la présence du cuivre. X. R.

Mode rationnel d'échantillonnage du cuivre métallique au point de vue des métaux précieux. — M. E. KELLER (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 243). — Les métaux précieux et les impuretés sont inégalement répartis dans le cuivre métallique. Des recherches exécutées sur des cuivres de différents titres, provenant de hauts fourneaux, de fourneaux à réverbère ou de convertisseurs, montrent qu'il n'y a dans la distribution des métaux précieux aucune régularité. Dans quelques cas, les éléments étrangers se concentrent vers le centre de solidification situé au-dessus du centre géométrique ; parfois, au contraire, ils se rassemblent vers la surface extérieure ; c'est pourquoi les méthodes ordinaires d'échantillonnage des barres ou des saumons métalliques donnent des résultats ordinairement inexacts. On doit donc chercher à obtenir une barre d'échantillon dans laquelle la distribution des métaux précieux et impuretés soit régulière. Pour cela, lorsqu'on verse le métal fondu, la cuillère doit être assez chaude pour empêcher toute solidification sur ses parois. La meilleure forme des barres d'échantillon est celle dont l'épaisseur est petite, par rapport à la longueur et à la largeur, parce que la concentration des parois au centre ne peut pas aller plus loin qu'à une distance égale à l'épaisseur de la plaque, car, à ce moment, la plaque entière est solidifiée. L'auteur emploie donc des plaques d'échantillon ayant une surface de 15 pouces carrés et 1 pouce (0 m. 025) d'épaisseur. On obtient ainsi un échantillon exact en perçant des trous au travers de la plaque ainsi obtenue. P. T.

Décomposition chimique du soufre. — M. GROSS (*Electrotechnische Zeits.*, 1897, p. 1). — L'auteur vient de publier les résultats des travaux, malheureusement encore bien incomplets,

qu'il a entrepris pour démontrer que le soufre n'est pas un élément simple. Ces travaux présentent un puissant intérêt, et, si M. Gross parvient à démontrer la réalité de son hypothèse, il faut s'attendre à une véritable révolution dans l'ordre des connaissances chimiques, car il ne prétend pas seulement s'attaquer au soufre, mais encore aux autres corps de la même famille jusqu'ici réputés simples.

A vrai dire, les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont pas très concluants. L'auteur emploie l'électrolyse comme moyen d'investigation. Il a électrolysé un mélange fondu de chlorure et de sulfure d'argent dans une atmosphère d'azote et également dans l'air. Les électrodes sont en platine exempt d'iridium. Le dispositif a surtout pour but d'éviter toute perte des produits de la réaction, gaz ou autres. Lorsque le courant passe, les éléments sont mis en liberté, et, dit l'auteur, une réaction « toute nouvelle » a lieu, réaction dont il n'a, d'ailleurs, pas donné les détails. Il obtient finalement à l'anode une masse fondue, sorte d'émail dont il isole une poudre gris foncé, non conductrice de l'électricité, qui serait le produit de décomposition du soufre. Ce produit, auquel M. Gross n'a pas négligé de donner un nom (il l'a appelé Bythium), se dissout dans le carbonate de potasse en fusion et précipite (après acidification par HCl) au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le précipité est brun et ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque chaud.

Certaines raisons portent l'auteur à penser que ce nouvel élément lui-même peut, dans certaines conditions, subir une décomposition. On comprend tout l'intérêt que renferment ces révélations et quelles perturbations elles amèneraient si, comme l'affirme l'auteur, elles sont confirmées par les expériences qu'il entreprend dans ce but. C. F.

Dosage de la xylidine dans les xylidines du commerce. — M. W. VAUBEL (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 285). — Pour déterminer la méta-xylidine asymétrique dans la xylidine du commerce, qui se compose principalement de méta-xylidine asymétrique ($CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 :$) et de para-xylidine ($CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 4 : 2 :$), on prélève 100 gr. de matière, que l'on mélange avec 100 cc. d'acide acétique ; après vingt-quatre heures de repos, on essore au papier à filtrer les cristaux séparés, puis on dessèche à l'air et on pèse. Comme contrôle de la pureté de l'acétate pesé, on titre celui-ci par le brome ; la méta-xylidine asymétrique fixe un atome de brome en donnant un bromure fusible à 45 degrés.

La xylidine β-méta ($CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 2 :$) ne fixe, elle aussi, qu'un atome de brome, mais cela n'a pas d'importance au

point de vue de l'exactitude du dosage par le brome, étant donnée la solubilité de son acétate. Les autres isomères de la xylidine fixent deux atomes de brome. Les combinaisons de l'acétyle, mélangées en petite quantité au précipité d'acétate, sont décomposées par le brome ; cependant, il est préférable de les décomposer, avant le titrage, par une ébullition de dix minutes avec HCl. Si l'on néglige cette précaution, il y a formation d'une matière colorante rouge, et on emploie plus de brome que la quantité correspondant à la xylidine asymétrique-méta en présence.

C. F.

La paraldéhyde comme réactif des combinaisons de l'iode. — M. le Dr WACHHUSEN (*Apotheker Zeit.*, 1897, p. 374). — L'auteur a découvert fortuitement que la paraldéhyde est un excellent réactif des iodures. Dans les solutions d'iodure de potassium extrêmement étendues, alors que les autres réactifs ne décèlent plus l'iode, on obtient, avec la paraldéhyde, une réaction encore très sensible. On opère de la façon suivante : on ajoute au liquide un peu d'empois d'amidon et quelques gouttes de paraldéhyde, sans agiter. Suivant la concentration de la solution, on obtient une zone de contact dont la coloration varie du rouge au bleu. On peut aussi agiter la solution à examiner avec quelques gouttes de paraldéhyde et ajouter ensuite une trace d'empois d'amidon, ou reprendre l'iode par le sulfure de carbone.

De cette manière, on peut encore déceler l'iode dans des solutions au 1/500,000e et au 1/1.000.000e. C. F.

Réactif très sensible du tannin. — M. BAEMES (*Apotheker Zeit.*, 1897, p. 392). — Pour obtenir un réactif très sensible du tannin, il suffit de dissoudre 10 gr. de tungstate de soude pur et 20 gr. d'acétate de soude dans 100 cc. d'eau distillée.

En solution, soit neutre, soit acide ou alcaline, ce réactif donne, avec le tannin, un précipité jaune paille, insoluble dans l'eau.

C. F.

Dosage de la caféine dans le thé et le café. — MM. A. HILGER et A. JUCKENACK (*The Analyst*, 1897, p. 190). — On traite 20 gr. de poudre très fine de café ou de thé (précédemment séchée à l'étuve à 100 degrés, dans le cas de café non torréfié) par 900 cc. d'eau pendant plusieurs heures, à la température ordinaire. On fait ensuite bouillir quelque temps pour obtenir l'épuisement complet. Le liquide obtenu est refroidi vers 60 ou 80 degrés, et on lui ajoute 75 cc. d'une solution d'acétate basique d'alumine (liqueur acéto-aluminique de la Pharma-

copée germanique) ; puis, par petites portions, en agitant continuellement, 1 gr. 9 de bicarbonate de soude. Après une ébullition de cinq minutes environ, le liquide est refroidi, amené à un poids total de 1,020 gr. et filtré. 750 gr. du filtrat (qui représentent 15 gr. de la substance employée) sont mélangés avec 10 gr. d'alumine en gelée, et évaporés dans une capsule. Le résidu est bien séché à l'étuve à 100 degrés et épuisé pendant huit heures avec du tétrachlorure de carbone, dans un appareil Soxhlet. Le dissolvant est évaporé, et le résidu, formé de caféine incolore, est séché et pesé.

Lorsqu'on désire avoir un dosage rigoureux, on doit déterminer l'azote dans l'alcaloïde par la méthode de Kjeldahl et calculer la caféine d'après l'ammoniaque dégagée, sachant que 1 cc. de SO^4H^2 N/10 correspond à 0.00485 de caféine. Les résultats obtenus de cette façon sont de 2 à 4 milligr. plus faibles que ceux obtenus par la première méthode directe.

Le tétrachlorure de carbone doit être, avant l'emploi, purifié par agitation avec 5 p. 100 d'une solution de soude, lavé ensuite à l'eau et séché avec du chlorure de calcium ; il peut alors servir à l'extraction.

H. C.

Dosage de la caféine dans la noix de kola, le guarana et le café. — M. Ch. H. LAWALL (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1897, p. 350). — Le procédé indiqué ressemble par certains points à celui du Dr Keller pour le dosage de la caféine dans le thé. La manière d'opérer est la suivante : dans un entonnoir à séparation de taille convenable, on introduit 5 gr. du produit et 5 cc. d'eau ammoniacale à 10 p. 100. On laisse le mélange en contact pendant trente minutes, puis on agite avec trois portions successives de 20 cc. de chloroforme. S'il se produit une émulsion, on ajoute un peu de carbonate de magnésie. On passe le chloroforme dans un flacon taré ; on chasse le dissolvant, et on pèse le résidu composé d'alcaloïde et de matières grasses.

On dissout ensuite ces dernières dans des portions successives d'éther chaud, jusqu'à ce que ce réactif ne donne plus aucun résidu par évaporation.

Le résidu est constitué par de la caféine presque pure, que l'on pèse. La différence entre les deux poids donne la quantité de matières grasses p. 100.

Dans le cas de la noix de kola, l'éther dissout aussi la théobromine.

P. T.

Analyse de l'opium. — M. FRANK X. MOERK (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 343). — L'échantillon d'opium est pesé et séché pendant environ douze heures à 80-85 degrés. On facilite la dessiccation en le coupant en petits morceaux.

On note la perte de poids, et l'opium partiellement desséché est grossièrement pulvérisé et soigneusement mélangé.

Dosage de l'humidité. — On prélève 2 gr. de l'échantillon ainsi préparé pour le dosage de l'humidité restant.

Dosage de la morphine. — On prélève ensuite 8 gr. pour le dosage de la morphine, selon la Pharmacopée des États-Unis. Cette dernière quantité correspond à peu près à 10 gr. d'opium normal.

Il est difficile d'éviter des pertes dans la pulvérisation de l'opium partiellement desséché, dans des mortiers de verre ou de fer et en particulier de porcelaine, car les particules s'électrisent assez fortement par le frottement pour être projetées à l'extérieur.

Pour le dosage de la morphine, on emploie plusieurs procédés : 1° celui fondé sur la solubilité dans l'eau de chaux ; 2° celui fondé sur la solubilité dans l'alcool ; 3° la méthode par incinération.

La morphine brute, obtenue par le procédé de la Pharmacopée américaine, contient des impuretés : d'autres alcaloïdes de l'opium, en particulier la narcotine ; des sulfates de chaux et de strontiane, des phosphates de chaux et de magnésie, des méconates de potassium, de chaux et de magnésie, et généralement un peu de matière colorante.

La méthode à l'alcool donne, dans la morphine brute, toutes les matières solubles dans l'alcool : narcotine, matière colorante, etc., etc.

La méthode à l'eau de chaux a été une des premières proposées et permet particulièrement de déceler la narcotine.

L'auteur a constaté que, dans cette dernière méthode, la solution d'eau de chaux, même après reprécipitation de la morphine, est toujours plus ou moins colorée ; la morphine précipitée, dissoute dans SO^4H^2 dilué, donne fréquemment une solution colorée en rose ou en rouge, coloration due à des substances étrangères organiques ; qu'en dissolvant la morphine brute dans l'eau de chaux, si l'on n'obtient pas une solution parfaite, un précipité blanc se dépose d'abord, qui, au bout d'une demi-heure, se change en un précipité floconneux jaune. Il y a donc, d'après l'auteur, certaines doubles décompositions qui se produisent à cause de la présence du méconate de potassium et des méconates et phosphates de magnésie, qui se dédoublent en donnant les sels de chaux correspondants. On voit donc que, par ce procédé, la totalité des matières organiques n'est pas séparée et que le rendement en cendres des diverses substances est partiellement changé, et que, par suite, le coefficient de correction adopté n'est pas exact.

La méthode par incinération est basée sur l'hypothèse que les cendres sont entièrement constituées par la chaux et le carbonate de chaux, dérivés du méconate de chaux, elle ne tient donc pas compte du carbonate de potassium présent, des sulfates et des phosphates des autres métaux, etc.

L'auteur donne la préférence à la méthode à l'eau de chaux, comme entraînant moins de changement pendant la manipulation, à cause de la filtration plus commode et de la reprécipitation possible de la morphine, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir d'un verre de montre pour empêcher toute carbonatation.

Le procédé opératoire est le suivant : on pèse 0 gr. 5 de morphine impure, bien mélangée, dans un flacon, et on humecte avec 5 cc. d'eau de chaux, puis on ajoute 45 cc. d'eau de chaux; on agite à plusieurs reprises le contenu du flacon pendant une demi-heure et on filtre la solution à travers deux filtres tarés de 7 cent. de diamètre, en amenant le précipité contenu dans le flacon sur le filtre, par l'emploi de petites portions du filtrat; on lave le flacon et le filtre avec 5 cc. d'eau de chaux, par portions de 1 cc., après l'écoulement du dernier cc.; on met de côté le filtrat et les eaux de lavage et on lave le filtre avec 5 cc. d'eau distillée, par portions de 1 cc.; on presse ensuite le filtre entre des doubles de papier buvard, et on sèche à 50-55 degrés, jusqu'à poids constant; on ramène au poids total de morphine impure, et, en soustrayant de ce dernier poids, on a le poids de morphine pure, qu'on calcule pour 100 parties d'opium.

La solution d'eau de chaux provenant de la morphine impure est agitée après addition de 6 cc. d'éther (juste assez pour saturer la solution et dans le but de rendre la précipitation de la morphine aussi complète que possible, car la morphine, principalement en présence de matières organiques étrangères, est moins soluble dans l'eau saturée d'éther que dans l'eau pure); on ajoute 0 gr. 15 de chlorhydrate d'ammoniaque, et on agite pendant dix minutes, avant de laisser reposer pendant dix à douze heures ou pendant une nuit (les 55 cc. d'eau de chaux exigeraient 0 gr. 14 de chlorure d'ammonium); on filtre, après ce repos, à travers des filtres tarés de 7 cent.; on rince le vase plusieurs fois avec des petites portions du filtrat, puis, finalement, on lave la morphine et le filtre avec 15 cc. d'eau distillée, par portions de 1 cc. On sèche le filtre à 50-55 degrés et on pèse.

P. T.

Recherche et dosage de l'amidon dans l'opium. — MM. L. F. KEBLER et CH. H. LAWALL (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 234). — Quoique le suc de pavot ne contienne pas de matières amylacées, la présence de l'amidon a été assez

souvent signalée. Son dosage approximatif peut se faire, soit par le microscope, soit chimiquement :

1° *Par le microscope.* — On déssèche l'opium ; on note l'humidité et on réduit en poudre fine. On pèse 1 gr. de la poudre ; on l'introduit dans un mortier contenant 2 cc. d'alcool, et on écrase bien l'opium ; on ajoute 8 cc. de sirop et on mélange intimement. On fait une préparation de ce mélange et, au moyen d'un oculaire micrométrique, divisé en millim. carrés, on compte le nombre de granules existant dans un espace de 100 millim. carrés. On fait cette opération 3 ou 4 fois, et on prend la moyenne des différents chiffres obtenus. Ayant approximativement le nombre de granules d'amidon existant dans le mélange précédent, on prépare un mélange sirupeux du même amidon que celui contenu dans l'opium, à 1 p. 100, et on détermine le nombre de granules d'amidon comme ci-dessus. Si le nombre de grains d'amidon est plus ou moins grand que celui existant dans l'opium, on dilue ou on fait un mélange plus concentré. On peut ainsi calculer rapidement la quantité d'amidon ajoutée frauduleusement. M. Jelliffa a trouvé dans divers échantillons 5 à 10 p. 100 d'amidon. D'après les auteurs, la quantité d'amidon varie, dans les divers échantillons, de simples traces à 8 p. 100, mais il est toujours présent.

L'opium de Perse est exporté à Constantinople, par la voie de Trébizonde, et y est transformé de manière à imiter l'opium d'Asie Mineure.

2° *Par voie chimique.* — On épuise 10 gr. d'opium avec de l'eau froide ; on introduit le résidu dans un flacon ; on ajoute 200 cc. d'alcool contenant 5 p. 100 de potasse caustique et on fait bouillir vivement au bain-marie pendant quinze minutes. On filtre chaud et on lave le résidu à l'alcool chaud, jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. On chasse l'alcool et on introduit le résidu dans un vase convenable ; on ajoute 200 cc. d'eau, 16 cc. d'HCl ($D = 1.16$) ; on met en communication avec un réfrigérant à reflux et on fait bouillir doucement pendant trois heures. On refroidit le contenu du flacon ; on neutralise au carbonate de soude ; on filtre et on fait un volume déterminé. On dose ensuite, dans ce liquide, les sucres réducteurs par la liqueur de Fehling, volumétriquement ou gravimétriquement. La quantité de sucre réducteur, multipliée par 0.9, donne la quantité d'amidon existant dans 10 gr. d'opium. Dans ce procédé, les pentosanes et les autres hydrates de carbone sont dosés comme amidon.

P. T.

Le Gérant : C. CRINON.

10320. — Paris. Impr. Ed. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAIL ORIGINAL

Nouveau procédé de dosage de l'acide tartrique;

Par M. L. BRIAND

Depuis quelques mois, la question du dosage de la crème de tartre et de l'acide tartrique préoccupe beaucoup les œnologues.

Certains d'entre eux ne considèrent comme exacts que les procédés par précipitation. Pour d'autres, la méthode d'évaporation semble préférable. Mon intention n'est pas de prolonger cette discussion, mais seulement de faire connaître un nouveau mode de dosage par précipitation qui se recommande aussi bien par sa simplicité que par la suppression de tout réactif à la fois coûteux, difficile à se procurer pur, et dangereux à manier.

Le but poursuivi dans tout procédé par précipitation est le suivant : créer un mélange dans lequel le corps à précipiter soit aussi peu soluble que possible afin d'en obtenir la séparation. MM. Berthelot et de Fleurieu ont réussi, par l'emploi du mélange éther-alcool, à atteindre ce résultat pour le tartre. Une légère correction (0 gr. 20 par litre) compense la perte due à la solubilité de ce sel dans le mélange précipitant.

Or, il existe d'autres milieux que le mélange éther-alcool dans lesquels le tartre est fort peu soluble : la solution saturée de sulfate neutre de potasse est l'un de ceux que l'on peut le plus aisément se procurer. En alcoolisant cette solution, le tartre y devient encore moins soluble, si bien que, pour un titre alcoolique de 10 à 12°, la solubilité, légèrement variable avec la température ne s'écarte guère des limites 0 gr. 30 à 0 gr. 40.

C'est en partant de cette donnée que j'ai imaginé le procédé de dosage suivant :

A 50 cc. de vin filtré, on ajoute un excès de sulfate de potasse cristallisé pur et on agite vivement. Si le vin renferme une assez forte proportion de tartre, la précipitation commence aussitôt.

Après deux jours de repos dans un lieu aussi frais que possible, on filtre, et on lave soigneusement le résidu avec un mélange d'eau distillée et d'alcool à 15° centésimaux, saturé à la fois de sulfate de potasse et de crème de tartre.

L'opération s'achève comme dans le procédé de MM. Berthelot et de Fleurieu; mais, au lieu d'ajouter 0 gr. 20 au résultat, on ajoute 0 gr. 35, représentant la solubilité moyenne du tartre dans un vin ordinaire.

Inutile de faire observer que cette méthode donne, non seulement le poids du bitartrate de potasse renfermé dans le liqude soumis à l'essai, mais encore celui de l'acide tartrique libre

(transformé en tartre par l'action du sulfate de potasse) dans le cas où il existe de l'acide tartrique en excès.

C'est donc moins un dosage du tartre qu'un dosage de l'acide tartrique total que j'effectue, et le résultat obtenu correspond à celui de l'essai principal de MM. Berthelot et de Fleurieu.

Des expériences directes, qu'il serait trop long de rapporter ici, m'ont appris que la solubilité du tartre dans les solutions saturées de sulfure de potasse n'est influencée sensiblement par aucun des éléments constitutifs des vins, aux doses où ces éléments s'y rencontrent.

J'ajoute enfin que de nombreux essais comparatifs m'ont toujours conduit à des résultats très concordants, soit que le terme de comparaison ait été la méthode de MM. Berthelot et de Fleurieu, soit qu'il ait été le procédé d'évaporation à froid récemment indiqué, ici même, par M. le docteur Magnier de la Source (1).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse de l'aluminium et de ses alliages. — M. H. MOISSAN (*Comptes rendus*, 2 août 1897, p. 276). — L'auteur critique les modifications apportées par M. Balland (2) à la méthode d'analyse qu'il a publiée en 1895 (3).

Dans l'attaque de l'aluminium par H Cl au 1/5, le résidu obtenu est un mélange plus complexe que ne le pense M. Balland ; ainsi, le résidu de l'attaque de 100 gr. d'aluminium a donné, après fusion par les carbonates alcalins, les résultats suivants :

	1	2
Silicium.	68.97	51.71
Fer.	9.54	23.66
Cuivre.	3.63	5.18
Matières non dosées. .	17.86	19.45

Ce résidu contient donc au moins 1/10 de fer et ne peut être considéré comme formé seulement de silicium, de carbone et de cuivre.

En opérant dans les conditions indiquées par M. Balland pour les alliages d'aluminium et de cuivre (attaque par H Cl au 1/10), l'auteur a obtenu le cuivre en partie dans le résidu insoluble, et en partie dans la solution filtrée, qui donnait, par l'hydrogène

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 101.
(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 268.
(3) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 10.

sulfuré, un précipité ayant les caractères du sulfure de cuivre. M. Balland traite ensuite la même quantité d'alliage par HCl au 1/10, additionné de 25 à 30 gouttes d'AzO^3H, et il dit que tout le cuivre disparaît pour ne laisser qu'un résidu formé de silicium et de carbone. En analysant ce résidu, l'auteur a trouvé qu'il contenait :

Silicium.	71.00
Cuivre	8.75
Fer.	17.50
Matières non dosées.	2.75

Ce résidu, très riche en fer, ne correspond pas à la composition donnée précédemment.

Il est très important de faire des analyses très sérieuses de l'aluminium et de ses alliages, si l'on veut éviter les nombreux déboires rencontrés dans l'application de ce métal, et, sous prétexte de diminuer la longueur de l'analyse, on ne doit pas recourir à des méthodes imparfaites.

La fabrication des objets de petit équipement destinés à l'armée doit être faite avec un métal d'autant plus pur que ces objets doivent être conservés longtemps en magasin ; il est donc très utile de connaître la teneur en fer, silicium et sodium des aluminiums ou des alliages servant à la fabrication des bidons et gamelles de l'armée. X. R.

Réaction colorée de l'acide disulfurique. — M. BARRAL (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1er août 1897, p. 104). — Le parabichlorure de benzène hexachloré $C^6Cl^6Cl^2{}_{1-4}$ pulvérisé produit une coloration rouge violet en se dissolvant dans SO^4H^2 contenant de l'acide disulfurique ; cette coloration disparaît, dès que ce dernier a été transformé en SO^4H^2 par addition d'eau ou de SO^4H^2 ordinaire. D'après les expériences de l'auteur, cette coloration n'est pas due aux impuretés de l'acide de Nordhausen et ne se produit pas avec l'anhydride.

Cette disparition de la coloration permet d'employer ce réactif comme indicateur dans le dosage volumétrique de l'acide disulfurique. On verse dans un ballon 25 cc. d'acide de Nordhausen, et on ajoute un peu de réactif en poudre ; on agite jusqu'à coloration. On fait alors couler goutte à goutte SO^4H^2 titré, jusqu'à disparition de la teinte rouge ; un simple calcul donne la teneur en acide disulfurique.

Ce dosage donne de bons résultats avec un acide incolore ou peu teinté, mais la fin de la réaction est assez difficile à saisir avec les acides de Nordhausen du commerce, qui sont toujours colorés en jaune plus ou moins brun. X. R.

Dosage de la chaux, de l'alumine et du fer dans les phosphates minéraux. — M. LINDET (*Comptes rendus*, 26 juillet 1897, p. 246). — L'alumine et l'oxyde de fer jouent un rôle important dans la rétrogradation des superphosphates, et le dosage de ces deux éléments dans les phosphates minéraux présente de sérieuses difficultés. De nombreuses méthodes ont été proposées, et beaucoup d'entre elles conduisent à des résultats incertains. La plus répandue, pour le dosage de l'acide phosphorique, consiste à le précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en présence d'une grande quantité de citrate d'ammoniaque, qui retient en dissolution la chaux, l'alumine, les oxydes de fer, de manganèse, etc.

Pour séparer ces oxydes des liqueurs filtrées, il est nécessaire de détruire l'acide citrique, soit par évaporation et calcination du résidu, qui est toujours difficile et longue, soit par oxydation du résidu avec AzO^3H fumant, ou un mélange de nitrate et chlorure de potassium.

Ces oxydations étant incomplètes, il reste toujours du fer et de l'alumine en dissolution, en présence de l'ammoniaque.

L'auteur utilise, pour détruire l'acide citrique, la réaction indiquée par M. Villiers, en oxydant les matières organiques par l'acide nitrique en présence d'un sel de manganèse.

Les liqueurs ammoniacales, séparées du phosphate ammoniaco-magnésien, sont saturées par AzO^3H, et additionnées de 0 gr. 5 de nitrate ou de sulfate de manganèse, et de 50 cc. d'AzO^3H pour 20 gr. d'acide citrique.

La fiole contenant le mélange est chauffée doucement; l'attaque a lieu pendant l'évaporation du liquide ; on ajoute AzO^3H au fur et à mesure de l'attaque ; l'acide citrique est détruit lorsque tout dégagement gazeux a cessé. Le fer et l'alumine peuvent alors être précipités par l'ammoniaque; le précipité est recueilli, puis redissous, et on sépare le fer et l'alumine du manganèse par les procédés ordinaires.

On peut substituer avec avantage le chlorure de vanadium aux sels de manganèse; son action est beaucoup plus énergique, et 0 gr. 1 suffit pour 20 gr. d'acide citrique. L'hypovanadate d'ammonium, précipité avec le fer et l'alumine, est insoluble, et on peut retrancher du poids du précipité calciné le poids d'oxyde de vanadium ajouté. On fait pour cela usage d'une solution de chlorure de vanadium à 1 p. 100, titrée en en précipitant 10 cc. par l'ammoniaque, en présence d'une quantité déterminée de sesquioxyde de fer.

Dans la liqueur séparée du fer et de l'alumine, on peut doser la chaux par les procédés ordinaires. X. R.

Analyse d'un café artificiel torréfié. — M. F. COREIL (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1er août 1897, p. 106). — L'auteur ayant eu à analyser un café torréfié est arrivé aux résultats suivants : les grains étaient brun marron foncé, d'aspect brillant; l'odeur et le goût étaient peu agréables, fades, ne rappelant pas le café torréfié. Les grains étaient de différentes grosseurs, de forme irrégulière ; le sillon du grain était tantôt au milieu, tantôt rapproché du bord et ne présentait jamais la pellicule que l'on trouve dans les grains de vrai café.

Ce café était plus dense que l'eau ; lorsqu'on le faisait bouillir avec l'eau, il gonflait énormément, se ramollissait, et se désagrégeait; le liquide obtenu bleuissait fortement par l'iode, ce qui indiquait la présence de matières amylacées.

100 parties de café renfermaient :

Eau			8.55
Cendres	2.05	solubles dans l'eau	0.51
		insolubles	1.54
Caféine			0.00
Extrait aqueux desséché à 100 degrés 14.70 renfermant		Cendres	1.30
		Mat. réductrices,	traces indosables.
		Gommes	présence.
		Dextrines	traces.

L'examen microscopique décelait la présence de nombreux grains d'amidon de blé, de pommes de terre et de légumineuses, des débris d'enveloppes de blé, caractérisés par des cellules ponctuées de l'endocarpe, des débris végétaux (fibres ligneuses, trachées, stomates), des poils d'animaux, des fragments et des granulations indéterminés, colorés en brun.

Aucun des éléments du café ou de la chicorée n'ont pu être décelés.

Comme on peut le voir, ce café artificiel était fabriqué par moulage avec un mélange de farine et de son de blé, de fécule de pommes de terre, de farine de légumineuses, de gommes, de débris végétaux, etc..., le tout soumis à la torréfaction.

X. R.

Dosage de l'acétylène applicable aux carbures de la forme R — C ≡ C — R. — M. CHAVASTELON (*Comptes rendus*, 26 juillet 1897, p. 245). — L'action de l'acétylène sur une solution aqueuse ou alcoolique de nitrate d'argent a lieu d'après la formule :

$$C^2H^2 + 3\,AzO^3Ag = C^2Ag^2AzO^3Ag + 2\,AzO^3H$$

Donc, l'acétylène, seul ou mélangé avec d'autres gaz ne réagissant pas sur le nitrate d'argent et non acides, étant mis en présence d'un excès de solution d'argent, donnera de l'acide nitrique libre,

du poids duquel on déduira le poids ou le volume d'acétylène entré en réaction. En connaissant : 1° le volume, la température et la pression du mélange gazeux ; 2° le volume et l'acidité de la liqueur à la fin de l'expérience, on aura tous les éléments du calcul. Ces données sont obtenues facilement par l'emploi de l'eudiomètre à absorption de M. Raoult. (*Comptes rendus*, 1876, p. 844.)

L'eudiomètre est rempli soit directement par déplacement, soit en le reliant, d'une part, à une trompe et, de l'autre, au récipient contenant le gaz. Une fois le vide obtenu, il est facile de remplir l'appareil de gaz à la pression et à la température du moment.

L'appareil étant placé verticalement, on verse dans l'entonnoir 20 cc. de solution d'argent à 10 p. 100 pour un eudiomètre de 60 cc. de capacité.

On fait passer une portion du réactif dans l'espace gradué, et l'absorption facilite l'introduction du reste ; on agite, et on ajoute de l'eau tant qu'il y a absorption.

On note le volume total du liquide et on y dose l'$Az O^3 H$ libre.

Le dosage de l'acétylène devient donc un simple dosage acidimétrique. La réaction est :

$$R—C\equiv C—R + 2\,Az\,O^3\,Ag = R—C\equiv C—Ag.\,Az\,O^3\,Ag + Az\,O^3\,H$$

X. R.

Essai de la vaseline. — M. Ed. Crouzel (*Bull. commercial*, juillet 1897, p. 321). — L'auteur a publié en 1894 (1) un procédé pour déterminer qualitativement et quantitativement le degré de pureté de la vaseline par le permanganate de potasse ; le mode suivant se rattache utilement à son procédé :

Chauffer 5 gr. de vaseline avec 5 gr. d'ammoniaque pure, jusqu'à ce que le mélange ne soit plus alcalin. Le mélange devient opalescent, si la vaseline renferme des corps gras d'origine végétale ou animale. On ajoute ensuite 5 gr. d'$H\,Cl$ pur ; on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs dégagées ne soient plus acides. On peut conclure à la présence de corps gras si, après évaporation complète de $H\,Cl$, le résidu présente une réaction acide.

Ces corps gras sont saponifiés par l'ammoniaque, et les acides gras sont mis en liberté par $H\,Cl$, d'où l'acidité constatée. Il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque, qu'il est facile d'isoler et de caractériser. X. R.

Analyse de l'huile de noix du noyer d'Amérique. — MM. Barthe et Boutineau. — (*Bull. Soc. de pharm. de Bor-*

(1) *Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux* du 30 août 1894.

deaux, juillet 1897, p. 193). — Les auteurs donnent les caractères suivants de l'huile du noyer noir (*Juglans nigra*), arbre très répandu dans l'Amérique du Nord :

Densité à + 15°	0.929
Degré à l'oléoréfractomètre	+ 26 degrés.
Point de congélation	— 30 — (?).
Échauffement sulfurique :	
Procédé Maumené	78°
— Bishop	80°
Indice d'acide	4.12
— de saponification	195
— d'iode	135.5
— de brome	0.735
Acides volatils (en acide acétique)	0.6 p. 100.
Température critique de dissolut. (avec alcool de densité 0.816 à 19 degrés).	92 degrés 5
Couleur	jaune un peu brunâtre.
Saveur	légèrement parfumée.
Siccativité	7.9 (après trois mois).
AzO^3H	pas de coloration.
AzO^3H et SO^4H^2	brun rougeâtre.
Examen spectroscopique	pas de spectre.
Composition chimique	les glycérides des acides palmitique et oléique ont été seuls caractérisés.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse de l'étain. — MM. PROST et VAN DE CASTEELE (*Bull. Assoc. belge des chim.*, juin 1897, p. 103). — Le dosage de quantités souvent très faibles d'éléments étrangers dans les métaux exige une prise d'essai parfois élevée, et ce genre d'analyse présente, en général, de sérieuses difficultés.

Les auteurs ont cherché à simplifier les méthodes généralement admises pour l'analyse de l'étain, un des métaux usuels les plus importants ; les principaux éléments étrangers qu'on y rencontre sont : l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le plomb, le bismuth et le fer.

Les procédés de dosage de ces impuretés, indiqués par Frésénius dans son Traité de chimie analytique, sont peu commodes et même défectueux. Ainsi, la prise d'essai de 3 gr., indiquée pour le dosage des métaux du groupe du cuivre, est insuffisante, et, de plus, la quantité de foie de soufre employée pour la fusion rend impossible le dosage du cuivre. Il arrive même qu'on ne retrouve

pas trace de ce dernier, alors que le métal analysé en contient plusieurs dixièmes p. 100. Quant au dosage de l'arsenic par le procédé Schneider et Fyfe, modifié par Fischer, qui consiste à amener l'arsenic à l'état de chlorure arsénieux, qu'on recueille par distillation, son exécution est un peu compliquée, et il arrive que de l'antimoine et de l'étain distillent en même temps que l'arsenic.

Dans la méthode suivante, les auteurs ont cherché à réaliser, dans une même prise d'essai, le dosage de toutes les impuretés de l'étain.

Le métal (30 gr. environ) est dissous, en matras ouvert, dans de l'eau régale formée de 3 volumes H Cl et 2 volumes AzO^3H. Après dissolution complète, on s'assure de l'oxydation en ajoutant au liquide un peu de chlorate de potasse. La solution est à peu près complètement neutralisée par la potasse et additionnée de 130 gr. d'acide oxalique dissous dans l'eau chaude. Après avoir dilué à environ 1 litre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant deux heures, à la température de 70-80 degrés. Il se forme un précipité brun noir, contenant tout l'arsenic, l'antimoine, le cuivre et le bismuth, un peu d'étain et une partie du plomb.

Le précipité est recueilli et lavé, et on s'assure de la précipitation complète de l'arsenic en traitant le filtrat par l'acide sulfhydrique, en ayant soin de le diluer le moins possible et de le maintenir chaud, pour éviter de précipiter le sulfure stannique. Le précipité contenant les métaux des 5e et 6e groupes est traité au bain-marie par le sulfure de sodium, qui enlève l'arsenic, l'antimoine et l'étain (soit S la solution obtenue).

Le résidu insoluble contient le cuivre et le bismuth, une partie du plomb et un peu d'étain ; on le lave à l'eau salée, et on le dissout dans AzO^3H ; la solution P, ainsi obtenue, est mise de côté.

L'hydrogène sulfuré n'ayant précipité qu'une partie du plomb, on recherche celui-ci, en même temps que le fer, dans le liquide provenant de la première précipitation. Ce liquide, chargé d'hydrogène sulfuré, est additionné de potasse, jusqu'à ce que l'hydrate stannique d'abord produit soit redissous. On chauffe un certain temps au bain-marie, pour agréger les sulfures de plomb et de fer. Il se forme, de façon constante, un précipité blanchâtre, formé d'un composé stannique et dû au passage à l'état métastannique d'une partie du chlorure primitif. Sous l'action des sels du liquide, ce précipité se dépose rapidement. On siphonne le liquide surnageant ; on lave, et on répète la décantation. Après ce lavage, on suit l'une des deux méthodes suivantes :

1° On traite le précipité non filtré par H Cl très dilué ; on re-

cueille le sulfure de plomb insoluble, et on le met en réserve, soit P′. Dans la solution chlorhydrique, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, et on dose le fer par un moyen quelconque dans le filtrat.

2° On recueille le précipité sur un filtre ; on le lave à l'eau salée, et on le fond, après dessiccation, avec du carbonate de soude et du soufre ; on reprend par l'eau, et on isole les sulfures de plomb et de fer ; on les traite par $Az O^3 H$, et leur solution est réunie à la solution P. Le tout est évaporé en présence de $S O^4 H^2$, qui transforme le plomb en sulfate qu'on recueille.

Dans la liqueur filtrée, on précipite le bismuth et le cuivre par l'acide sulfhydrique, et on traite les sulfures obtenus par le sulfure de sodium, pour les purifier de toute trace d'étain ; on les redissout dans $Az O^3 H$, et on dose le cuivre et le bismuth respectivement à l'état de sulfure et d'oxyde. Dans le filtrat, séparé des sulfures de cuivre et de bismuth, on dose le fer. Dans le premier cas, le traitement à appliquer au résidu insoluble est le même que ci-dessus.

Traitement de la solution S. — Cette solution, qui contient un peu d'étain et la totalité de l'arsenic et de l'antimoine, est décomposée par H Cl ; les sulfures reprécipités sont recueillis et lavés ; on les fait ensuite passer dans une capsule ; on évapore l'eau, et on les traite par H Cl concentré ; le sulfure d'arsenic n'est pas dissous. Ce dernier est dissous dans l'eau de brome ; après addition d'un cristal d'acide tartrique, on neutralise par l'ammoniaque, et on précipite par l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Après acidification, le filtrat de l'arséniate est traité par l'hydrogène sulfuré, pour s'assurer de l'absence de l'antimoine.

La solution contenant l'étain et l'antimoine est, après neutralisation par la potasse, additionnée de 10 gr. d'acide oxalique et traitée par l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'antimoine seul. On peut contrôler en redissolvant le précipité antimonieux dans H Cl et précipiter l'antimoine par une baguette d'étain dans une capsule de platine.

Les auteurs ont contrôlé l'exactitude de la méthode en opérant sur des solutions d'étain pur, additionnées de quantités connues de métaux étrangers, et ils l'ont ensuite appliquée à l'analyse de trois échantillons d'étain du commerce, par comparaison avec les procédés généralement suivis ; les résultats obtenus ont été, en général, plus satisfaisants que par les méthodes admises actuellement. Cette méthode offre l'avantage de n'exiger qu'une prise d'essai qui peut être plus ou moins forte, suivant le degré de pureté du métal. X. R.

---

*

Dosage du fer par le permanganate de potasse. — MM. HAMILTON, P. CADY et P. RUEDIGER (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1897, p. 574). — Dans l'ancienne méthode de titrage au permanganate, les solutions ne doivent pas contenir d'HCl, le permanganate étant décomposé par cet acide en présence des sels ferriques. Cette cause d'erreur peut être considérablement diminuée par l'addition d'autres sels, tels que sulfate de magnésie, de zinc ou de manganèse.

Le sulfate manganeux fut proposé par C. Zimmermann. Reinhart modifia cette dernière méthode, en employant comme réducteur le chlorure stanneux au lieu de zinc métallique. L'excès de réducteur est éliminé par le bichlorure de mercure, et la solution de sulfate manganeux est additionnée de SO^4H^2 et d'acide phosphorique. Ce dernier, par la formation de phosphate ferrique, donne une solution presque incolore.

Les auteurs proposent l'addition d'une solution de sulfate mercurique pour neutraliser l'action d'H Cl sur le permanganate.

Les solutions employées sont les suivantes :

1° Une solution à 5 p. 100 de chlorure stanneux. Elle ne doit donner aucun précipité lorsqu'elle est diluée de 20 fois son volume d'eau et amenée à l'ébullition.

La solution se conserve bien en acidulant par HCl et ajoutant quelques fragments d'étain.

2° Une solution d'HCl (D = 1.10), obtenue en mélangeant volumes égaux d'HCl (D = 1.20) et d'eau.

3° Une solution de sulfate mercurique, obtenue en ajoutant 80 cc. de SO^4H^2 concentré à 200 gr. de sulfate mercurique. La pâte obtenue est additionnée de 800 cc. d'eau.

(S'il se produit un précipité jaune de sulfate basique de mercure, on ajoute un peu plus de SO^4H^2.)

Finalement, on additionne de 100 gr. d'acide phosphorique dissous dans un peu d'eau, et le tout est amené au volume d'un litre. Le sulfate de mercure doit être essayé en en dissolvant un peu dans l'eau, acidulant par SO^4H^2 et additionnant d'HCl.

S'il se produit un précipité, le sulfate mercurique doit être réchauffé avec SO^4H^2.

Le procédé se pratique de la façon suivante :

1re *Méthode*. — On dissout la substance dans l'eau acidulée d'HCl ; on fait bouillir et on dilue à 100 cc.; on réduit par le chlorure stanneux, qu'on ajoute par petites portions jusqu'à décoloration. Une goutte du liquide prélevée ne doit donner aucune coloration au sulfocyanure. Afin d'oxyder l'excès de chlorure stanneux qu'il peut y avoir, on ajoute goutte à goutte du permanganate de potassium, jusqu'à ce qu'il se produise une faible coloration par le sulfocyanure.

A ce moment, on ajoute avec précaution une ou deux gouttes de chlorure stanneux. On amène ensuite à l'ébullition. On refroidit et on ajoute 50 cc. de SO^4H^2 dilué; pour chaque 10 cc. d'HCl employé, on ajoute 35 cc. de solution de sulfate mercurique.

On dilue à 400 cc. et on titre au permanganate.

2e *Méthode.* — La substance est dissoute dans un vase conique dans 15 cc. d'HCl dilué; on ajoute 2 cc. de solution de sulfate mercurique. On chauffe le tout à l'ébullition, et on ajoute du chlorure stanneux par petites portions. Chaque goutte de chlorure stanneux forme un léger précipité, qui se redissout après quelques secondes d'ébullition, jusqu'à réduction complète du fer. La solution devient alors incolore, et l'addition d'une seule goutte de chlorure stanneux forme un léger trouble qui ne se redissout plus. On dilue alors à 300 cc., et on ajoute 50 cc. de SO^4H^2 dilué et 45 cc. de solution de sulfate mercurique. On procède alors au titrage par le permanganate.

La première méthode peut s'employer dans tous les cas, tandis que la seconde, qui est beaucoup plus rapide, peut toujours être employée lorsqu'il n'y a pas trop de résidu.

Dans l'analyse des minerais, pendant l'attaque, une grande partie d'HCl s'évapore ; dans ces conditions, l'addition d'une petite quantité de chlorure stanneux produit un précipité qui se redissout difficilement. Dans ce cas, on ajoute quelques cc. d'HCl.

P. T.

Dosage de la potasse. — M. H. N. WARREN (*Chemical News*, 28 mai, p. 256). — La solution contenant les alcalis à l'état de chlorures, débarrassée de tous les autres métaux, est chauffée avec un excès de chlorure de platine et évaporée à un très petit volume dans une capsule de platine ou tout autre récipient. Au résidu ainsi obtenu, on ajoute environ le double de son volume d'un mélange composé de parties égales d'alcool amylique et d'éther. On obtient de la sorte un précipité très dense, qui peut être lavé une ou deux fois avec le même mélange. Après cette opération, le précipité jaune obtenu est placé dans un becher-glass et chauffé à l'ébullition avec 5 cc. d'acide formique. La solution prend rapidement une teinte brune, et, à ce moment, on ajoute un très léger excès d'ammoniaque; on reporte à l'ébullition; le platine se précipite alors sous forme de flocons noirs, qu'on peut facilement laver et calciner.

Avec un peu de pratique, le dosage peut être fait très rapidement et d'une façon plus exacte que par les méthodes ordinairement employées pour le dosage de la potasse. H. C.

Réactif des ferrocyanures solubles. — MM. G. C. STONE et A. VAN INGEN (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 543). — Un réactif extrêmement sensible des ferrocyanures solubles consiste en une solution diluée de nitrate de cobalt.

La dilution doit être poussée jusqu'à ce que deux ou trois gouttes du réactif, placées sur une assiette de porcelaine, ne donnent plus aucune coloration.

Le meilleur mode opératoire est le suivant : mettre une goutte de la solution diluée de cobalt sur un verre de montre et secouer ce dernier de façon qu'il ne reste qu'une très faible quantité de cobalt; ajouter deux ou trois gouttes d'eau et enfin quelques gouttes de la solution à essayer. Observer ensuite en tenant le verre de montre à hauteur de l'œil et se plaçant devant une fenêtre.

Dans le cas des ferrocyanures, il se développe une coloration verte très sensible. Si la solution de cobalt n'est pas très diluée, sa propre couleur, rouge, masque en partie la réaction.

La coloration s'observe encore avec une solution contenant 1/1,000,000^e de ferrocyanure de potassium.

Le perchlorure de fer est presque aussi sensible que le nitrate de cobalt. Les sels d'uranium sont beaucoup moins délicats.

P. T.

Sur les ferrocyanures de zinc et de manganèse. — MM. Ed. H. MILLER et J. A. MATHEWS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 547). — Les auteurs ont étudié, au point de vue analytique, la composition des précipités formés par addition de ferrocyanure de potassium à des solutions de sels de zinc ou de manganèse, et sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Les précipités obtenus à l'aide du ferrocyanure de potassium et du chlorure de zinc ou du chlorure de manganèse sont des ferrocyanures doubles, et non des ferrocyanures normaux, comme l'indiquent Prescott, Johnson et Stone ;

2° Les ferrocyanures formés, lorsque le zinc ou le manganèse sont en excès, ne contiennent pas d'eau de cristallisation, comme l'indique Wyrouboff ;

3° Le précipité formé dans une solution de chlorure de zinc, dans H Cl dilué, par le ferrocyanure de potassium, lorsque le chlorure de zinc est en excès, a pour formule $Zn^3 K^2 [Fe (C Az)^6]^2$, comme l'a démontré Wyrouboff.

Le précipité n'est pas le même, lorsque l'un ou l'autre des réactifs est en excès. Lorsque le ferrocyanure de potassium est en excès, le rapport du fer au zinc est 1/1.40, ce qui correspond à $Zn^7 K^6 [Fe (C Az)^6]^5$;

4° Le précipité de manganèse obtenu lorsque le chlorure de manganèse est en excès, correspond bien à la formule :

$$5\,Mn^2\,Fe\,(C\,Az^2)^6,\ 4\,K^4\,Fe\,(C\,Az)^6$$

donnée par Wyrouboff.

Lorsque le ferrocyanure est en excès, la composition est différente ; le rapport du fer au manganèse est 16/17.

Le précipité de manganèse varie beaucoup selon les conditions de la précipitation.

En résumé, le titrage du zinc, en solution chlorhydrique, par le ferrocyanure de potassium est exact, et se passe suivant la réaction suivante :

$$2\,K^4\,Fe\,(C\,Az)^6 + 3\,Zn\,Cl^2 = Zn^3\,K^2\,[Fe\,(C\,Az)^6]^2 + 6\,K\,Cl$$

La différence dans la composition du précipité, lorsque le ferrocyanure est en excès, explique pourquoi les diverses tentatives d'ajouter un excès de ferrocyanure, et de titrer cet excès par le permanganate, n'ont jamais réussi.

Le caractère variable du précipité du manganèse et sa légère solubilité sont des objections sérieuses au titrage du manganèse par les ferrocyanures solubles. P. T.

Les persulfates alcalins et l'ozone. — M. BRUNNER (*Schweizerische Wochenschrift f. Chemie und Pharm.*, 1897, p. 57). — On sait que la propriété saillante des persulfates alcalins est de dégager, en solution aqueuse, des quantités considérables d'ozone, en solution alcaline ou en présence de SO^4H^2 étendu, de l'oxygène, et enfin du chlore en présence d'HCl. L'auteur a soumis ces sels à une nouvelle étude. Les réactions précitées se passent d'après les formules suivantes :

1) $3\,H^2S^2O^8 + 3\,H^2O = 6\,H^2SO^4 + O^3$ (ozone)
2) $H^2S^2O^8 + H^2O = 2\,H^2SO^4 + O$
3) $H^2S^2O^8 + 2\,HCl = 2\,H^2\,SO^4 + 2\,Cl$

Si l'on fait agir une solution chaude d'un persulfate alcalin sur l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide citrique ou les acides gras, ou encore sur les sels de ces acides, ces corps sont immédiatement comburés avec dégagement de CO^2. Même les substances d'une grande résistance, comme l'acide urique, la caféine, sont, en quelques secondes, transformées en CO^2 et azote, et la réaction est d'une exactitude et d'une netteté telle qu'elle peut être appliquée au dosage du carbone et de l'azote (1).

La quinoléine et la pyridine sont complètement brûlées. Le sucre de raisin n'est, au contraire, oxydé que partiellement.

Le benzol, le phénol, la résorcine, les acides benzoïque et salicylique brunissent par formation de produits résineux ou car-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, page 273.

bonisation partielle. Dans beaucoup de cas, il se forme aussi des produits intermédiaires encore inconnus.

En présence d'HCl, l'acide urique n'est pas complètement décomposé, et il se forme une nouvelle combinaison, qui est vraisemblablement de l'alloxane.

Une solution de nitrate d'argent fournit, en quelques minutes, avec un excès de persulfate, du peroxyde d'argent. L'argent métallique même se recouvre de peroxyde d'argent en présence de ces sels. De même, les sels de thallium, de magnésium et de cobalt fournissent, à chaud, les combinaisons peroxydées correspondantes.

Le sulfure noir de plomb se transforme en sulfate, l'indigo est décoloré. Les réactions sur les sels de l'iode et du brome sont intéressantes, car l'action des persulfates permet de préparer ces métalloïdes instantanément. C. F.

Recherche des halogènes dans les composés organiques. — MM. J. H. KASTLE et W. A. BEATTY (*Amer. Chem. Journ.*, 1897, p. 412). — Dans le cas des substances non volatiles, on introduit dans un tube à essai environ 0 gr. 1 de la substance à essayer avec environ 0 gr. 5 d'un mélange de nitrate de cuivre et de nitrate d'argent purs, et quelques gouttes d'eau. On chauffe ensuite le tube graduellement dans la flamme d'un Bunsen, jusqu'à décomposition complète des nitrates. La température ne doit pas s'élever au-dessus du rouge sombre. On laisse ensuite refroidir le tube, qui contient quelquefois du cuivre réduit. On ajoute alors un peu d'eau, SO^4H^2 dilué et quelques fragments de zinc. Après cinq à dix minutes, le composé halogéné d'argent est réduit; on filtre alors le contenu du tube, et on ajoute du nitrate d'argent au filtrat, avec une goutte d'AzO^3H dilué. En présence du chlore, du brome ou de l'iode, il se forme le précipité correspondant d'argent. Avec les substances très volatiles, telles que le chloroforme, on emploie un tube d'environ 0 cent. 30 de longueur et de 0.15 millim. de diamètre, courbé deux fois à angle droit, de façon à lui donner à peu près la forme de la lettre S.

Les vapeurs passent sur un mélange de nitrates chauffés au rouge.

Cet essai est rapide et donne, d'après les auteurs, de très bons résultats. P. T.

Dosage de l'acide borique dans les conserves de viande. — MM. C. FRÉSÉNIUS et A. POPP (*Zeits. f. öffentlich. Chemie*, 1897, p. 188). — Les auteurs ont trouvé que l'acide borique peut facilement être extrait des conserves de viande par

l'alcool méthylique. Voici comment ils procèdent pour le dosage : 10 gr. de viande hachée sont triturés dans un mortier de porcelaine avec 4 à 8 fois leur poids de sulfate de soude, puis placés à l'étuve pendant une heure, et enfin réduits en poudre fine. On fait alors passer la matière dans un ballon de 300 cc., en lavant le vase avec 100 cc. d'alcool méthylique, pour entraîner la totalité de la matière. Le ballon est bouché hermétiquement et abandonné pendant douze heures, en ayant soin d'agiter fréquemment. Au bout de ce temps, on distille complètement au bain-marie; une simple distillation suffit, dans presque tous les cas, pour entraîner la totalité de l'acide borique; cependant, il est bon d'ajouter au résidu 50 cc. d'alcool méthylique et, après quelque temps, de distiller à nouveau. On complète à un volume donné le distillatum au moyen d'alcool méthylique neutre, et on titre une partie aliquote de cette liqueur.

Par exemple, 50 cc. de distillatum sont dilués de 50 cc. d'eau, puis mélangés avec 50 cc. de solution de glycérine à 50 p. 100 (préalablement neutralisée exactement par la soude). On titre avec la soude N/20 en présence de la phénolphtaléine. Le nombre de cc. de soude N/20, multiplié par 0.0031, donne l'acide borique $Bo^3 H^3$. Les borates sont insolubles dans l'alcool méthylique et ne sont pas dosés par cette méhode. C. F.

Dosage volumétrique des mélanges d'alcool éthylique et d'acétate d'éthyle. — M. KURILOFF (*Bull. Soc. Chim.*, juillet 1897, p. 939, d'après *Deutsch. Chem. Gesel.*, t. 30, p. 741). — Un mélange d'eau, d'alcool, d'acide acétique et d'acétate d'éthyle peut être analysé de la façon suivante : l'acide acétique est titré par la baryte décinormale; une deuxième prise d'essai est chauffée avec la baryte en excès et l'on titre cet excès; la différence correspond à l'acétate d'éthyle. Une troisième prise d'essai est chauffée avec une solution titrée de bichromate de potasse et SO^4H^2, pendant plusieurs heures au bain-marie. On titre ensuite l'excès de bichromate par l'hyposulfite de soude, et l'on déduit, de la quantité d'alcali correspondant au bichromate, celle qui provient de la saponification de l'acétate d'éthyle précédemment déterminée. Cette réaction est exprimée par les équations

$$CH^3CO^2C^2H^5 + H^2O = CH^3CO^2H + C^2H^5OH$$
$$2K^2Cr^2O^7 + 3C^2H^5OH + 8SO^4H^2 = K^2SO^4 + Cr^2(SO^4)^3 + 3CH^3CO^2H + 11H^2O$$

Par différence on obtient l'eau. Les résultats fournis par cette méthode sont exacts à 1 p. 100 près.

Falsification de la cire du Japon. — M. H. LAWALL (*Amer. Journ. of phar*, 1897, p. 18). — L'auteur a eu l'occasion

d'étudier une falsification de la cire du Japon qui est, actuellement, extrêmement fréquente. Sur 59 échantillons, 25 d'entre eux furent trouvés fraudés à l'aide de 20 à 25 p. 100 de matières amylacées.

La cire du Japon est un produit végétal, provenant des graines de plusieurs espèces de *rhus*. Elle a une couleur blanc jaunâtre, devenant plus foncée avec le temps, et rancit quelquefois.

Ses principales constantes sont les suivantes : poids spécifique, 0.975 à 0.985; point de fusion, environ 54 degrés ; indice de saponification, environ 222.

L'apparence du produit sophistiqué diffère légèrement de celle de la cire pure. Le poids spécifique était légèrement supérieur. L'aspect physique des gâteaux de cire n'est pas le même. La cire adultérée, dans quelques exemples, ne présentait pas le réseau de fines craquelures qu'offre toujours la cire du Japon.

La méthode la plus rapide et la plus commode de distinguer la falsification est la suivante : on casse un gâteau de cire, et la surface fraîche de la cassure est légèrement grattée avec un canif. On dépose ensuite quelques gouttes d'une solution d'iode, et, dans le cas d'une cire adultérée, la surface se colore en bleu foncé au bout de quinze minutes. La cire pure, au contraire, ne montre aucune altération, ni aucune coloration. Ce genre de falsification diminue le point de fusion, augmente la densité et diminue l'indice de saponification.

L'amidon est dosé directement en traitant par le chloroforme un échantillon pesé de la cire ; la solution est filtrée ; le résidu sur le filtre est bien lavé à l'éther, séché à 100 degrés et pesé.

P. T.

Dosage des alcaloïdes dans l'ellébore blanc. — M. Ch. H. LAWALL (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 351). — On introduit dans un flacon sec 10 gr. d'ellébore blanc, 25 gr. de chloroforme, 75 gr. d'éther et 10 gr. d'eau ammoniacale à 10 p. 100.

On agite vigoureusement, et on laisse reposer pendant six heures, ou plutôt pendant une nuit ; on ajoute alors 5 cc. d'eau ammoniacale à 10 p. 100 ; on agite bien et on prélève 50 gr. de la solution claire, représentant 5 gr. d'ellébore blanc, qu'on introduit dans un entonnoir à séparation. On agite ensuite l'alcaloïde avec de l'eau acidulée, en employant 3 fractions de 20 cc. On introduit ces eaux de lavage dans un entonnoir à séparation, et, après avoir rendu alcalin avec l'eau ammoniacale, on agite avec un mélange de 3 volumes de chloroforme et de 1 volume d'éther, afin d'extraire l'alcaloïde séparé. On passe l'extrait dans un vase taré, et on pèse le résidu, constitué par la quantité totale d'alcaloïde existant dans 5 gr. du produit.

Les résultats mentionnés ci-dessous ont été obtenus en traitant, par le procédé précédent, le produit commercial vendu comme poudre insecticide :

Nº 1, 1.20 p. 100 ; nº 2, 1.24 p. 100 ; nº 3, 1.25 p. 100 ; nº 4, 1.12 p. 100 ; nº 5, 1.18 p. 100 d'alcaloïdes.

Ces résultats montrent que le produit commercial est assez régulier, et que 1 p. 100 d'alcaloïdes serait une limite acceptable comme rendement minimum en alcaloïdes obtenu dans ce procédé. P. T.

Dosage des graisses, savons et acides gras dans les organes animaux. — M. DORMEYER (*Bull. Soc. chim.*, juillet 1897, p. 943, d'après *Pflüger's Archiv*, t. 65, p. 90). — Un simple épuisement par l'éther, même prolongé pendant des mois, ne suffit pas pour extraire la totalité des graisses contenues dans le tissu musculaire.

Le procédé suivant permet d'y arriver : on dessèche l'organe dans un exsiccateur à vide ou à 50-60 degrés ; on le pulvérise, et on l'épuise par l'éther à l'appareil Soxhlet. Le résidu est soumis à l'action de la pepsine chlorhydrique à 37-38 degrés, et, lorsque la digestion est terminée, on filtre. Le filtre et son contenu sont desséchés dans le vide ou à 35-38 degrés, et épuisé par l'éther dans l'appareil Soxhlet.

Le liquide filtré est traité par l'éther, pour lui enlever les matières grasses entraînées.

Réaction des divers goudrons de bois. — M. HIRSCHSOHN (*Pharmaceutische Zeits. f. Russland*, 1897, p. 14). — L'auteur indique la marche analytique suivante, pour reconnaître et séparer les goudrons de bois :

I. — L'acide acétique à 95 p. 100 dissout la matière complètement.

A. Le goudron se dissout complètement dans l'essence de térébenthine française. L'extrait par l'éther de pétrole se colore en verdâtre, par agitation, avec une solution au millième d'acétate de cuivre. Le chloroforme et l'éther absolu dissolvent complètement. — *Goudron de sapin.*

B. Le goudron se dissout peu dans l'essence de térébenthine. L'extrait par l'éther de pétrole ne se colore pas par l'acétate de cuivre. Le chloroforme et l'éther absolu dissolvent incomplètement. — *Goudron de hêtre.*

II. — L'acide acétique à 95 p. 100 dissout incomplètement le goudron.

A. L'essence de térébenthine le dissout complètement. *a*) L'aniline le dissout complètement. L'eau de goudron au vingtième

donne, avec le perchlorure de fer au millième, une coloration rouge. — *Goudron de Genévrier.* — *b*) L'aniline ne le dissout pas complètement. L'extrait aqueux du goudron se colore en vert par le perchlorure de fer. — *Goudron de bouleau.*

B. L'essence de térébenthine dissout incomplètement la matière; le benzol, le chloroforme, l'éther et l'huile de Provence la dissolvent incomplètement. — *Goudron de tremble.* C. F.

Recherche du glucose dans l'urine. — M. RUBNER (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 296). — On ajoute 3 gr. d'acétate de plomb à 10 cc. d'urine; on filtre; on ajoute de l'eau ammoniacale, jusqu'à formation d'un précipité permanent, et on chauffe à environ 80 degrés. En présence du glucose, le précipité devient rose ou rouge, selon la quantité présente.

Penzoldt emploie le sous-acétate de plomb au lieu de l'acétate neutre et procède comme ci-dessus. P. T.

Teneur en nucléone des différents laits.— M. WITTMAACK (*Bull. Soc. chim.*, juillet 1897, p. 942, d'après *Zeits. phys. Ch.*, t. 22, p. 567).— L'auteur a dosé la nucléone de divers laits de la manière suivante : 500 cc. ou 1,000 cc. de lait sont étendus de 5 volumes d'eau, acidifiés par l'acide acétique et traités par un courant de CO^2. La caséine est séparée, et, dans le liquide filtré, on précipite les albumines et les globulines à ébullition. Les phosphates sont précipités par le chlorure de calcium, après neutralisation par l'ammoniaque. Le liquide filtré est additionné de chlorure ferrique, et on fait bouillir en neutralisant par l'ammoniaque. Le précipité contenant la nucléone est lavé à l'eau, l'alcool et l'éther, séché à 105 degrés et pesé. On y dose ensuite l'azote d'après le procédé Kjeldahl, et on en multiplie le poids par 6.1237, pour avoir celui de la nucléone.

Le lait de vache contient, en moyenne, 0.0566 p. 100 de nucléone ; celui de femme, 0.124, et celui de chèvre, 0.110.

Essai des sénés de l'Inde et d'Alexandrie. — M. L.-E. SAYRE (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 298). — L'auteur a étudié soigneusement les différents caractères du séné de l'Inde et du séné d'Alexandrie, et en a déduit la méthode suivante, qui permet de reconnaître, soit l'un ou l'autre, soit un mélange des deux sénés.

On pulvérise l'échantillon à examiner, et on le passe au tamis nº 60; on prélève une partie de cette poudre, et on l'introduit dans une petite fiole; puis, on ajoute deux fois son volume de glycérine et d'eau à parties égales. On agite avec soin ce mélange,

et, pendant que la poudre est encore en suspension dans le liquide, on prélève plusieurs gouttes de ce dernier, que l'on place sur des plaques de verre et que l'on recouvre de lamelles couvre-objets. Si la préparation contient un trop grand nombre de bulles ou qu'elle soit trop opaque, on la chauffe avec précaution sur une lampe à alcool.

Si, en observant au microscope, on constate une grande abondance de poils (de 1 à 4 dans un espace de 1/4 de pouce), on se trouve en présence de séné d'Alexandrie.

Pour confirmer ce caractère, on examine plusieurs fragments de l'épiderme normal, au point de vue des stomates. Si ces derniers se présentent en assez grand nombre et avec une forme presque circulaire, le premier caractère (séné d'Alexandrie) est confirmé.

Le séné de l'Inde, au contraire, ne montrera que peu de poils, souvent aucun dans le champ du microscope, et la plus grande partie des stomates auront leur grand diamètre beaucoup plus long que le petit.

Dans les poudres ordinaires, la seule quantité de poils présents permettra de distinguer faiblement les deux sénés ; mais, dans le cas de mélange, il faudra recourir aussi à l'observation des stomates. Ceux ayant une forme allongée indiqueront toujours la présence du séné de l'Inde. P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Conférence internationale des chimistes de l'industrie du cuir. — Les 28 et 29 septembre prochain, aura lieu au *Laboratoire des industries du cuir de Londres* (Harold's Institute, Drummond road, Bermondsey S. E.), une conférence dont le programme comprend les questions suivantes :

1° Méthode-type pour prendre les échantillons : (*a*) des extraits liquides ; (*b*) des extraits solides, y compris le gambier en cube ; (*c*) de la vallonée ; (*d*) de l'algarobilla et du dividivi ; (*e*) des matières tannantes en général.

2° Préparation de l'échantillon.

3° Préparation de l'infusion.

4° Méthode de détermination des matières tannantes.

5° Méthode-type du dosage de la couleur.

Les chimistes désireux de prendre part aux travaux de la conférence doivent envoyer au professeur Henry R. Procter, Yorkshire College à Leeds, avant le 1er septembre, une description des méthodes proposées par eux pour les déterminations dont il est parlé plus haut, afin qu'elles puissent être portées à l'ordre du jour, imprimées et distribuées avant l'ouverture de la conférence.

Quoique les conférences soient limitées aux délibérations des chimistes de l'industrie des cuirs, on espère cependant que les chimistes s'occu-

pant d'une manière pratique du commerce en général, voudront bien suivre les discussions.

Les chimistes français qui répondront à l'invitation de sir R. Procter seront chaleureusement reçus par leurs collègues anglais.

NÉCROLOGIE. — REMIGIUS FRÉSÉNIUS.

L'Allemagne vient de perdre un homme qui s'était acquis une renommée universelle dans le domaine de la chimie, et surtout de la chimie analytique. Nous voulons parler de Remigius Frésénius.

Il naquit à Francfort-sur-le-Mein le 28 décembre 1818. Ayant des aptitudes pour les sciences, il entra comme élève en pharmacie dans une officine de sa ville natale et suivit, dans ses moments de liberté, quelques cours de chimie.

Il alla, en 1840, à Giessen, où se trouvait le célèbre professeur Liebig, qui le choisit plus tard comme son assistant. Il devint privat-docent à Giessen en 1843, et il fut nommé en 1845 professeur de chimie à l'Institut agricole de Hof-Geisberg, près Wiesbaden.

Le laboratoire de Frésénius était recherché par un grand nombre d'élèves ; il eut le courage de créer, au moment du mouvement révolutionnaire de 1848, qui eut son contre-coup en Allemagne, un Institut de chimie analytique qui s'ouvrit avec cinq élèves et dans lequel le docteur Erlenmeyer entra comme assistant. Un grand nombre d'élèves passant par le laboratoire de Frésénius, et de nombreux travaux y étant accomplis, Frésénius fut obligé de l'agrandir en 1852, de manière à pouvoir contenir une quarantaine de travailleurs. Parmi ceux qui fréquentèrent ce laboratoire, on peut citer Neubauer, qui y entra comme assistant et qui y devint plus tard professeur.

En 1884, Frésénius ouvrit son laboratoire aux recherches bactériologiques.

Dès 1841, Frésénius a publié un *Traité d'analyse chimique qualitative*, qui fut suivi, en 1846, du *Traité d'analyse chimique quantitative*.

Ces deux ouvrages ont été traduits en plusieurs langues et ont contribué à faire la réputation du célèbre chimiste.

En 1862, il fonda le *Zeitschrift für analytische Chemie*, dans lequel ont paru tous ses travaux personnels et ceux de ses innombrables élèves.

Frésénius se lança, à un moment donné, dans la politique, et il professa toujours des idées extrêmement libérales ; aussi, ne rencontra-t-il jamais d'appui auprès de son gouvernement ; l'annexion du duché de Nassau à la Prusse, lors de la constitution de l'empire d'Allemagne, en 1871, fut loin de lui causer une grande satisfaction, et, dans les derniers moments de sa vie, il eut le chagrin de voir se fonder dans son pays, à Wiesbaden, un Institut qui était créé pour faire concurrence au sien et qui était gratifié ouvertement des faveurs officielles.

Néanmoins, l'empereur d'Allemagne et plusieurs princes allemands ont tenu à honorer sa mémoire en déposant des couronnes sur son cercueil le jour de ses obsèques.

Le laboratoire de Remigius Frésénius est passé sous la direction de ses deux fils, qui continueront l'œuvre paternelle.

Le Gérant : C. CRINON.

10511. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Note sur l'analyse du sulfure de sodium employé en mégisserie ;

Par M. Ferdinand JEAN.

La mégisserie emploie de grandes quantités de sulfure de sodium cristallisé, soit pour l'épilage des petites peaux, soit pour dégraisser et gonfler les peaux épilées à l'orpin.

A l'occasion de tâches qui s'étaient manifestées sur un lot de peau de chevrettes, et qu'on attribuait à la mauvaise qualité d'un sulfure employé en bain à 3° Baumé, pour le dégraissage et le gonflement, nous avons dû étudier la composition du sulfure incriminé, en comparaison avec un sulfure d'une autre marque n'ayant jamais présenté les mêmes inconvénients (1).

Les peaux maculées étant encore habillées, c'est-à-dire enduites de farine et de jaune d'œufs, il n'était pas facile de déterminer la nature chimique des taches; cependant la couleur ocreuse de celles-ci pouvait faire supposer qu'elles étaient dues à du fer provenant du sulfure de sodium. Nous avons reconnu que le sulfure incriminé, mis en dissolution dans l'eau, présentait une coloration verte et que, abandonnée au repos, cette solution se décolorait en laissant précipiter du sulfure de fer en poudre fine, tandis que l'autre sulfure fournissait une solution jaune ne donnant pas de sulfure de fer par le dépôt. Comme les deux sulfures contenaient à peu près la même quantité de fer, on peut admettre que, dans le sulfure à solution jaune, c'est-à-dire contenant un peu de polysulfure de sodium, le sulfure de fer se sépare moins facilement que dans le monosulfure vert; il était donc intéressant de doser le soufre en excès et l'hyposulfite de soude dans les deux sulfures de sodium.

Ne connaissant pas de méthode permettant de doser directement le soufre du polysulfure, sans attaquer le soufre du monosulfure et de l'hyposulfite, nous avons fait quelques recherches analytiques qui nous ont conduit à adopter le procédé très simple et très rapide que nous décrivons ci-dessous.

Les cristaux de sulfure brut sont broyés grossièrement et rapidement, pour faire un échantillon moyen, dont on pèse 10 gr., qu'on dissout dans un peu d'eau; on filtre pour séparer les matières insolubles, dans lesquelles on dose le sulfure de fer

(1) Dans beaucoup de mégisseries, on ajoute un peu de lait de chaux dans le bain de sulfure, et, dans ce cas, on n'observe jamais de taches sur les peaux; cette pratique est donc à recommander.

insoluble. La solution filtrée est étendue d'eau distillée, de façon à faire un litre de solution.

A. — 10 cc. de cette solution, additionnés d'empois d'amidon, sont titrés à l'aide de la solution normale décime d'iode; le volume de solution d'iode employée correspond au sulfure, au soufre des polysulfures et à l'hyposulfite de soude.

B. — 10 cc. de la solution primitive sont introduits dans un ballon à fond rond de 125 cc., avec une solution de sulfate d'ammoniaque (à 6 gr. 7 de sel par litre), en quantité égale au nombre de cc. de solution d'iode employés en A; on ajoute environ 30 cc. d'eau distillée; on ferme rapidement le ballon avec un bouchon portant un tube de verre de 7 millim. de diamètre et de 60 centim. de long, qui se raccorde, par un caoutchouc, à la partie supérieure d'un petit condensateur vertical en verre, dont la partie inférieure, effilée et portant une boule soufflée, plonge au fond d'un petit vase conique, dans lequel on a mesuré 20 cc. d'acide normal décime. On porte le petit ballon à l'ébullition; on pousse rapidement la distillation, et on l'arrête dès que le liquide passant à la distillation ne présente plus de réaction alcaline. L'opération ne dure que quelques minutes. On porte à l'ébullition la solution d'acide titré pour chasser l'hydrogène sulfuré; puis, à l'aide de l'alcali normal décime et du tournesol, on titre l'excès d'acide, ce qui permet de calculer le nombre de cc. d'acide décinormal saturé par l'ammoniaque provenant de l'action du sulfate d'ammoniaque sur le sulfure de sodium, et, par suite, la quantité de monosulfure de sodium, puisque 1 cc. d'acide décime saturé correspond à 0 gr. 0039 de sulfure de sodium.

C. — Le liquide restant dans le ballon après distillation est passé dans un verre, additionné d'empois d'amidon, puis titré, après refroidissement, avec la solution N/10 d'iode. Sachant que 1 cc. de solution d'iode correspond à 0.0079 d'hyposulfite de soude, on calcule la teneur en hyposulfite.

En retranchant le volume d'iode correspondant à l'hyposulfite de soude trouvé en C, du volume d'iode employé en A, on obtient, par différence, le volume d'iode correspondant au soufre des sulfure et polysulfure, que l'on calcule en monosulfure de sodium, sachant que 1 cc. d'iode N/10 = 0.0039 de sulfure de sodium. Le titre fourni par l'iode est toujours supérieur à celui calculé d'après l'ammoniaque, puisque ce dernier ne correspond qu'au monosulfure de sodium, tandis que, dans le titre par l'iode, l'excès de soufre est compté aussi comme monosulfure. En retranchant donc le sulfure de sodium calculé d'après l'ammoniaque, du sulfure calculé d'après le titre d'iode, on obtient

un excès de sulfure de sodium, que l'on calcule en soufre (100 de sulfure = 41 de soufre).

Si le sulfure analysé ne contient que du monosulfure, les titres calculés par l'iode et par l'ammoniaque sont semblables. Le titre obtenu en titrant le sulfure au moyen d'une solution ammoniacale de zinc est le même que celui fourni par l'iode, défalcation faite de l'hyposulfite, le soufre en excès agissant sur le zinc comme le monosulfure.

Cette méthode, appliquée à l'analyse des deux échantillons de sulfure dont nous avons parlé plus haut, a donné les résultats suivants :

— Avec le sulfure à solution verte, on a eu :

Volume d'iode employé en A (1) = 9 cc. 8
Volume d'iode employé en C = 0 cc. 7 = hyposulfite de soude 4.7 p. 100

Différence 9 cc. 1 = sulfure de sodium... 32.5 —
Sulfure de sodium calculé d'après B = 31.2 —

Différence 1.3 —

Soit 1.3 p. 100 de sulfure de sodium correspondant à 0.53 p. 100 de soufre à l'état de polysulfure.

— Avec le sulfure à solution jaune, on a eu :

Volume d'iode en A = 10 cc. 5
Volume d'iode en C = 1 cc. 5 = hyposulfite de soude 10 » p. 100

Différence 9 cc. 0 = sulfure de sodium 31.04 —
Sulfure calculé d'après B 28.08 —

Soit 2.96 de sulfure de sodium correspondant à 1.20 de soufre à l'état de polysulfure.

Les deux échantillons de sulfure analysés présentent donc la composition suivante :

	Sulfure vert	Sulfure jaune
Eau	63.24	60.32
Monosulfure..........	31.20	28.08
Soufre en excès.......	0.53	1.20
Hyposulfite de soude..	4.70	10.00
Sulfure de fer	0.33	0.40

Les essais que nous avons fait pour étudier la méthode que nous venons d'exposer nous ont permis de constater deux faits, qui, à notre connaissance du moins, n'ont pas été signalés : 1° lorsque l'on fait bouillir une solution de monosulfure alcalin avec un excès d'ammoniaque, une partie du soufre se volatilise à l'état de sulfure d'ammonium ; 2° si l'on fait bouillir une solution d'hyposulfite de soude avec un excès de sulfate d'ammoniaque, il y a dégagement de sulfure d'ammonium et dépôt de soufre. Cette décomposition ne se produit pas en milieu alcalin.

---

(1) La solution d'iode n'était pas au titre normal : 10 cc. 9 égalaient 0.039 de sulfure de sodium. Le titrage fait par le zinc a donné 32.7 et 31.2 pour l'autre échantillon de sulfure jaune.

Sur la richesse du lait en éléments minéraux et en phosphates terreux ;

Par M. L. VAUDIN.

D'après le *Dictionnaire de Wurtz* (t. II, p. 194), la quantité moyenne des cendres laissées par la calcination est pour le lait de vache de 3 gr. à 9 gr. par litre, la moyenne générale étant de 4 gr. Ces variations considérables sont indiquées d'après les analyses de Schwartz, Filhol et Jolly, Haidlen, Boussingault, Simon, etc... Il semblerait donc, d'après ces données, que les matières minérales du lait sont éminemment variables dans leurs proportions.

D'autres chimistes, Marchand à Fécamp, Wanklyn à Londres, Méhu à Paris, ont au contraire constaté (Méhu, *Chimie médicale*, 2e édit., p. 169) que les cendres du lait de vache varient dans des limites peu étendues ; d'après eux, la proportion par litre est de 7 à 8 gr. C'est aussi à ce résultat qu'est arrivé M. Duclaux avec du lait provenant de vaches du Cantal ; il a trouvé les chiffres suivants : 7 gr. 50, 7 gr. 80, 7 gr. 60, 8 gr., 7 gr. 50 (*Le Lait*, p. 186 et suivantes.) Cette constance dans le poids des cendres des laits authentiques qu'il a examinés, le fait insister ailleurs (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1892, p. 15) sur la nécessité de doser exactement les matières minérales dans la recherche des falsifications du lait.

Les divergences entre les auteurs que nous venons de citer doivent tenir à plusieurs causes : mode opératoire suivi, race ou même régime alimentaire différent, état maladif de l'animal, etc... Pour apprécier la valeur de ces influences, jai effectué le dosage des cendres et des phosphates terreux dans un certain nombre d'échantillons de lait authentique de diverses provenances ; j'ai résumé ces analyses dans le tableau ci-contre.

Les matières minérales ont été obtenues en évaporant 10 cc. de lait dans une capsule de platine et en incinérant le résidu sur la flamme d'un bec de Bunsen. Il est essentiel, si l'on ne veut pas s'exposer à volatiliser les chlorures, que la température ne soit pas portée trop haut; pour cela, on règle la flamme de façon qu'elle ne touche pas la capsule, et on déplace celle-ci de temps en temps quand le charbon a disparu dans les parties les plus chauffées. Ainsi obtenues, les cendres sont blanches, légères, non adhérentes à la capsule ; on les pèse et on les dissout ensuite facilement dans un acide très dilué. Cette solution est placée dans un verre conique et précipitée par l'ammoniaque; au bout de vingt-quatre heures, quand les phosphates se sont rassemblés, on filtre le liquide surnageant, et on lave le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau ammoniacale avant de le recueillir.

ANALYSES DE LAITS DE VACHE DE PROVENANCES DIVERSES

(Dosage des éléments minéraux et des phosphates terreux.)

Nos	PROVENANCE DU LAIT Nourriture des animaux.	ÉLÉMENTS minéraux par litre.	PHOSPHATES terreux par litre.	ÉPOQUE DES ANALYSES OBSERVATIONS
1	Env. de Fécamp. Vach. de rac. norm. — Orge cuite, son, tourteau.	7.80	3.80	Février. (12 à 15 litres par jour.)
2	Arachides, paille, betteraves. . . .	7.70	3.75	Mars. Même vache.
3	Seigle vert	7.50	3.55	Avril. Id.
4	Nourriture verte.	7.40	3.40	Juin. Id.
5	Trèfle incarnat vert.	8.10	4.08	Mai.
6	Nourriture verte. .	7.05	3.40	Juin. Même vache.
7	Id. . . .	7.85	3.70	Id. Id.
8	Chaumont (Haute-Marne). Pâturage.	7.25	3.30	Septembre. 12 à 14 litres par jour.
9	Lens (Pas-de-Calais). Betteraves et paille . . .	7.60	3.70	Janvier. 18 à 20 litres par jour.
10	Gênes. (Vacherie suisse.).	7.66	3.37	Janvier.
11	Milan.	7.66	3.40	Février.
12	Hambourg..	8 »	3.50	Janvier.
13	Alexandrie (Egypte). . .	7.83	4.10	Mars. Lait riche en matières protéiques. Extrait par litre : 142 gr. 28.
14	New-York	7.71	3.41	Septembre.
15	Mérida (Yucatan)	7.74	3.75	Octobre. 6 à 8 litres par jour.
16	Haïti.	7.41	3.46	Janvier.
17	Lima (Pérou).	7.65	3.35	Mars.
	LAITS ANORMAUX			
18	Fécamp. Nourriture verte.	8.60	» »	Novembre. Vache pleine, dernières traites.
19	Id. Tourteaux, betteraves, paille.	8.50	» »	Vaches intoxiquées par des tourteaux envahis par des moisissures (Aspergilus).

On voit que, quelle que soit son origine, le lait de vache normal renferme une proportion d'éléments minéraux habituellement comprise entre 7 et 8 gr. par litre; la race de l'animal, sa production lactée journalière, la nature du sol et la température du pays dans lequel il vit, n'ont à cet égard qu'une influence médiocre.

Le tableau ci-dessus nous fournit en outre d'autres renseignements. Les premières analyses semblent indiquer qu'une vache nourrie à l'étable avec une ration alimentaire où les graines dominent, donne un lait plus riche en cendres et en phosphates que lorsque cette même vache reçoit une nourriture verte. Les analyses du lait d'un autre animal nourri au pâturage (5-6-7) nous montrent que l'individualité joue un rôle au moins aussi important que l'alimentation, et, en effet, deux chiffres trouvés sont égaux ou supérieurs à ceux des analyses 1 et 2.

D'autres éléments du lait subissent-ils des variations parallèles à celles des matières minérales? Cette question est intéressante à examiner en ce qui concerne les matières protéiques; on sait, en effet, que le lait d'autres ruminants, celui de la brebis, par exemple, contient une proportion plus élevée de caséine, et il en est de même des cendres. La comparaison des chiffres suivants empruntés à l'ouvrage de M. Duclaux (*Le Lait*, p. 186 et suivantes) :

		I	II	III	IV	V
Matières protéiques par litre	=	32.7	38 »	39 »	39.7	41.5
— minérales —	=	7 »	7.8	8 »	7.6	7.5

ne nous donne à cet égard que des indications incertaines.

Quelques-uns des échantillons de lait que j'ai examinés ont fait l'objet d'une analyse complète que je rapporte ici :

	LAITS NORMAUX		LAITS ANORMAUX	
	N° 5	N° 9	N° 18	N° 19
Beurre	35.20	31.50	32.80	5.80
Sucre de lait.	50.85	50.10	28.44	46.20
Matières protéiques. . . .	36.30	41.60	52.16	44 »
Cendres	8.10	7.60	8.60	8.50
Phosphates terreux. . . .	4.08	3.70	» »	» »
Extrait par litre. . . .	130.45	130.80	122 »	104.50

Il n'y a donc pas une proportionnalité constante entre la richesse d'un lait normal en matières protéiques et sa teneur en cendres; on constate bien, quand le lait devient anormal pour des causes diverses, que la caséine a augmenté en même temps que les éléments minéraux, mais on ne saurait tirer de là des conclusions s'appliquant au lait ordinaire. Il est extrêmement probable que là encore l'individualité joue un rôle prépondérant, ce qui nous explique les différences observées.

En résumé :

1° Le lait de vache normal, quel que soit le pays de production, la race de l'animal, son alimentation, sa sécrétion journalière, etc..., renferme une quantité de cendres peu variable, comprise habituellement entre 7 et 8 gr. par litre; dont 3 gr. 3 à 4 gr. de phosphates terreux (phosphates de chaux, de magnésie, et de fer précipitables par l'ammoniaque);

2° Les causes des faibles variations observées sont, par ordre d'importance, l'individualité et l'alimentation;

3° Certaines influences normales ou pathologiques, en modifiant la nature du lait, déterminent une augmentation des cendres et des matières protéiques. Cette augmentation n'est pas parallèle d'une façon constante dans les laits normaux.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Falsification du lait par l'eau sucrée. — M. COTTON (*Lyon médical* du 22 août 1897). — Au cours d'une expertise, M. Cotton a eu l'occasion de rencontrer un lait qui avait été falsifié par addition d'eau sucrée ; il s'est livré à quelques essais qui lui ont permis de constater que l'eau sucrée (à raison de 75 gr. de saccharose par litre) marque, au lactodensimètre, le même degré que le lait pur ; d'autre part, si l'on écrème un lait et si l'on ajoute au lait écrémé un volume d'eau sucrée (à raison de 65 gr. de saccharose par litre) suffisant pour ramener le liquide à son volume primitif, on rend au lait sa densité et son goût.

Pour reconnaître cette fraude, on dispose de trois moyens : 1° le saccharimètre ; 2° l'essai avec les liqueurs cupropotassiques ; 3° la fermentation.

Le saccharimètre ne peut donner d'indication précise, attendu que le pouvoir rotatoire du saccharose est plus grand que celui du lactose et qu'il peut y avoir compensation.

Les liqueurs cupropotassiques ne peuvent être utiles qu'en faisant deux essais, l'un avant et l'autre après l'interversion du sucre de canne.

La fermentation donne de bonnes indications, puisque le lactose se transforme en acide lactique, sans qu'il y ait dégagement d'acide carbonique, tandis que le saccharose dégage, en fermentant, ce gaz en abondance. Mais cette fermentation est longue à se produire dans le lait, même en été.

Pour toutes ces raisons, la falsification échappe généralement.

M. Cotton propose de la rechercher en utilisant la différence de coloration que produit le molybdate d'ammoniaque en solution acide au contact du lactose et au contact du saccharose.

Il prend dans un tube à essai 10 cc. du lait suspect ; il ajoute 0 gr. 50 de molybdate d'ammoniaque en poudre, puis 10 cc. d'H Cl étendu au dixième.

D'autre part, il prend un deuxième tube, contenant du lait de provenance certaine ou une solution de lactose à 60 gr. par litre, qu'il additionne des mêmes réactifs que plus haut en proportions semblables.

Les deux tubes sont plongés dans un même récipient contenant de l'eau froide, et il élève la température progressivement ; lorsque celle-ci atteint 80 degrés, le lait falsifié prend une coloration bleue intense, tandis que le lait pur ou la solution de lactose n'a pas encore changé de couleur.

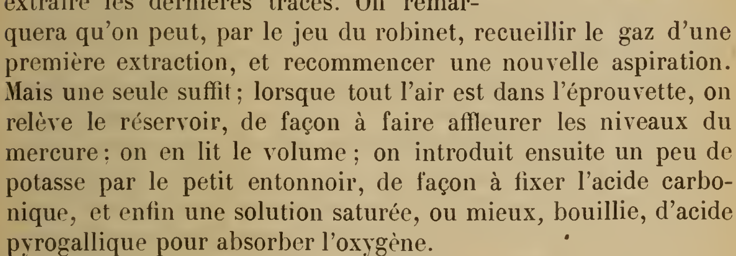
A l'ébullition, le tube contenant le lait pur ou la solution lactosique bleuit à son tour, mais moins que l'autre.

Lorsque le lait n'est additionné que de 1 gr. de saccharose par litre, la différence de coloration est encore très nette, mais, comme les falsificateurs n'en mettent jamais moins de 6 gr. par litre, la réaction est très saisissable.

Le procédé indiqué par M. Cotton présente encore cet avantage que la sensibilité du réactif augmente avec le temps, le sucre de lait disparaissant plus promptement que le sucre de canne. X. R.

Dosage de l'oxygène dans les eaux. — Docteur A. FLORENCE (*Répertoire de pharmacie*, septembre 1897, p. 385). — M. Florence a imaginé l'appareil reproduit ci-contre pour le dosage de l'oxygène dans les eaux, lequel présente l'avantage d'exiger moins de mercure que celui du professeur A. Gautier, perfectionné par M. Linossier.

L'appareil de M. Florence se compose d'un ballon B, qui est destiné à recevoir l'eau et qui est rempli à la source avec les précautions habituelles; ce ballon est aussitôt fermé avec un bouchon en caoutchouc portant un robinet à trois voies. La voie directe met le ballon en communication avec une éprouvette graduée terminée par un petit entonnoir. La voie latérale est reliée, par un tube de pression de 1 mètre de long, avec un tube de même taille que l'éprouvette, et faisant fonction de réservoir à mercure. Cela dit, le mécanisme de l'appareil se comprend facilement; supposons que l'éprouvette soit remplie de mercure, ainsi que le tube en caoutchouc dont le réservoir est tenu au même niveau qu'elle. Si l'on baisse le réservoir, la communication entre lui et l'éprouvette étant seule établie, le mercure s'écoulera de celle-ci et y produira un vide barométrique. Si maintenant on établit la voie directe, on voit aussitôt l'air se dégager de l'eau et se précipiter en haut vers l'éprouvette.



Il suffit de chauffer un peu pour en extraire les dernières traces. On remarquera qu'on peut, par le jeu du robinet, recueillir le gaz d'une première extraction, et recommencer une nouvelle aspiration. Mais une seule suffit; lorsque tout l'air est dans l'éprouvette, on relève le réservoir, de façon à faire affleurer les niveaux du mercure; on en lit le volume; on introduit ensuite un peu de potasse par le petit entonnoir, de façon à fixer l'acide carbonique, et enfin une solution saturée, ou mieux, bouillie, d'acide pyrogallique pour absorber l'oxygène.

Il ne reste plus qu'à faire, selon l'usage, les corrections de température, de pression barométrique et de tension de la vapeur d'eau.

On remarquera que le réservoir et l'éprouvette n'ont pas besoin d'avoir un volume de plus de 100 cc., et que, d'autre part, on peut fort bien se passer du robinet à trois voies, en perçant de deux trous le bouchon de l'éprouvette; l'un d'eux reçoit le robinet à une voie qui le met en communication avec le ballon; l'autre, un simple tube le reliant au caoutchouc. Toutefois, le robinet à trois voies a cet avantage que, l'extraction faite, il

suffit de le fermer pour qu'on puisse démonter l'appareil et aller terminer l'analyse tout à l'aise au laboratoire.

Essai des calculs biliaires. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, mai 1897). — On pulvérise une partie des calculs à examiner et on en dissout une petite portion avec 2 cc. d'acide acétique cristallisable à l'ébullition.

Tous les éléments caractéristiques des concrétions biliaires sont dissous et la solution est soumise aux essais suivants :

1° *Recherche de la cholestérine.* — Sur une lame porte-objet, on dépose une goutte de la solution qu'on laisse évaporer à l'air; dans le cas de cholestérine, il se forme un dépôt formé par de longues aiguilles entrecroisées. On dessèche alors complètement à une très douce chaleur; on reprend par une goutte d'alcool à 95° et on laisse évaporer à l'air; on dépose sur les cristaux ainsi obtenus une goutte d'eau; on recouvre d'une lamelle et on examine au microscope. Les cristaux présentent alors la forme caractéristique de lamelles rhomboïdales dentelées, simulant les marches d'un escalier. On peut contrôler la présence de la cholestérine par la réaction colorée de Salkowski; on met dans un tube 5 gouttes de la solution acétique du calcul, 2 cc. de chloroforme, 2 cc. de SO^4H^2 pur et une goutte d'eau. On chauffe très légèrement et on secoue énergiquement pour mélanger les réactifs; le chloroforme et SO^4H^2 se colorent en jaune orangé, ce dernier présente, de plus, une fluorescence verte. Par addition d'une trace d'azotite de soude, le chloroforme prend une teinte rose ou carmin.

2° *Recherche des pigments biliaires.* — La présence de ces pigments est à peu près certaine, si le liquide acétique est coloré en vert. Celui-ci est additionné d'une goutte de solution à 1 pour 100 de nitrite de soude; les matières colorantes de la bile donnent une coloration verte passant rapidement au bleu, puis au violet. L'examen spectroscopique du liquide étendu d'acide acétique ou d'alcool, donne une bande d'absorption dans le jaune rouge et une autre dans le vert.

3° *Recherche des acides biliaires.* — La dernière portion de la liqueur acétique est soumise à la réaction de Pettenkofer, en mettant dans un tube 1 ou 2 gouttes de la liqueur, une goutte de solution de sucre à 1 p. 100 et 1 cc. SO^4H^2. En secouant doucement pour mélanger les liquides, on apercevra une coloration rouge violacé, indiquant la présence des acides biliaires. Cependant, cette réaction ne peut être faite en présence de cholestérine qui donne également une coloration; on opère alors de la façon suivante : le reste de la liqueur acétique est

évaporé à sec, au bain-marie, et on fait bouillir le résidu avec 2 cc. d'eau et 2 gouttes d'oxalate neutre de potasse à 25 p. 100. On laisse refroidir; on filtre et on évapore le filtrat à sec; on reprend par 1 cc. d'alcool et on essaye alors la réaction de Pettenkofer. X. R.

Nouveau procédé pour déceler les taches de sperme. — Docteur A. FLORENCE (*Répertoire de pharmacie*, septembre 1897, p. 388). — Le nouveau procédé proposé par M. Florence, pour déceler les taches de sperme sur les tissus, a déjà été expérimenté avec succès et adopté par un certain nombre de chimistes habitués aux expertises et aux recherches médico-légales; c'est celui qui est en usage à Lyon depuis quelque temps.

M. Florence commence par prendre un très petit fragment de la tache (un fil suffit), qu'il met en contact avec une goutte d'eau sur une lame porte-objet; après un instant, il met, à côté de la gouttelette, une goutte d'un réactif ainsi composé :

Iodure de potassium	1 gr. 65
Iode.	2 54
Eau distillée	30 »

Il place le couvre-objet; il mélange les deux liquides, et il se forme alors des stries ocracées, troubles; immédiatement apparaissent sous le microscope des cristaux nombreux, caractérisés par une teinte brune plus ou moins foncée, offrant de grandes ressemblances avec les cristaux d'hémine.

M. Florence a commencé l'étude du principe qui donne naissance à ces cristaux, principe auquel il a proposé de donner le nom de *virispermine*, et qui existe en assez grande abondance dans le sperme, car une grosse tache a pu fournir 10 centigr. de cristaux.

Le sperme des animaux ne donne pas de cristaux semblables avec le réactif de M. Florence; avec la spermine de Poehl, et avec tous les produits de sécrétion examinés par M. Florence, les résultats ont été également négatifs.

Le réactif dont se sert M. Florence est très riche en iode; il lui donne le nom de triiodure de potassium ou solution triiodurée; on peut obtenir des cristaux caractéristiques avec une solution contenant moitié moins d'iode, pour la même quantité d'eau et d'iodure de potassium, mais les solutions plus faibles ne donnent aucun résultat. Ce réactif se prépare à froid et se conserve bien.

Pour M. Florence, la réaction que produit la solution triiodurée ne sert qu'à trier les taches suspectes et à reconnaître les taches spermatiques.

Ce qui est indispensable pour affirmer la provenance du sperme,

c'est la constatation de la présence des spermatozoïdes; or, M. Florence propose de les caractériser de la manière suivante : il découpe, dans le milieu d'une tache reconnue spermatique par le réactif triiodúré, un petit lambeau qui ne doit pas avoir plus de trois millimètres de côté; ou bien, si l'on ne veut pas altérer le tissu, on extrait un simple fil de trois millimètres de long, opération bien simple, si, après avoir sectionné le fil avec la pointe d'un scalpel, on se sert de la pince à écharde ; on introduit le lambeau ou le fil dans une gouttelette d'eau, et on l'y laisse pendant deux heures environ : on le porte ensuite dans une gouttelette de solution aqueuse concentrée de crocéine, où on le laisse quelques minutes; sur une lame porte-objet, on dissocie le fil, en opérant dans une goutte d'eau, avec deux aiguilles très fines; le filament est réduit en fibrilles qui sont uniformément répandues dans la goutte (1); on recouvre avec le couvre-objet, et on examine au microscope à un assez fort grossissement; M. Florence conseille l'objectif à immersion; si l'on a procédé délicatement, on voit les spermatozoïdes entiers et intacts flottant dans le liquide; s'ils sont fragmentés, la rupture a lieu soit sur la longueur du filament caudal, soit à son insertion à la tête.

Quant à la tête des spermatozoïdes, elle apparaît avec des caractères particuliers : elle présente une configuration ovale; la partie antérieure est arrondie, mince, pâle, transparente, munie d'une ou deux petites vésicules ; mais, ce qui est plus caractéristique, c'est une ligne transversale, souvent très nette, quelquefois ombrée ou *floue*, qui divise la tête en deux segments; le segment postérieur, celui sur lequel s'insère la queue, est plus coloré, plus épais, moins transparent, et contient, tout près de l'insertion de la queue, un point lumineux et réfringent ; ce point est souvent peu visible dans les spermatozoïdes des vieilles taches sur coton ou tissus végétaux en général ; on voit encore un petit appendice qui, comme une apophyse, porte l'articulation avec la queue.

Cette séparation qui divise la tête en deux segments ne se trouve pas dans la même position dans les spermatozoïdes des divers animaux, ce qui peut servir à distinguer les spermes d'origines diverses. Chez l'homme, l'aspect rappelle assez exactement celui d'un gland de chêne renfermé dans sa cupule. Le contenu de la partie sombre (cupule ou partie postérieure) est granuleux (2).

(1) M. Florence attache une grande importance à cette opération de dissociation ou d'effilochage du tissu, et il la préfère au râclage.

(2) Ceux de nos lecteurs qui désireraient de plus amples éclaircissements sur le procédé de M. Florence, les trouveront dans le volume qu'il a publié sous le titre : *Du sperme et des taches de sperme en médecine légale*, qu'ils pourront se procurer à Lyon, chez M. Storck, libraire, ou à Paris, chez MM. Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du zinc dans les minerais contenant du plomb.— M. H. PELLET (*Bulletin de l'Assoc. belge des chimistes*, juillet 1897). — Lorsqu'on veut doser le zinc dans un minerai, soit par le procédé au ferrocyanure de potassium, soit par celui au sulfure de sodium, on est obligé de séparer préalablement les métaux susceptibles d'entraver la réaction. Le plomb est un de ces métaux. L'auteur a imaginé un procédé permettant de titrer le zinc par le sulfure de sodium, en présence de n'importe quelle quantité de plomb, sans séparation préalable de ce dernier métal.

Lorsqu'on procède au dosage du zinc dans un minerai, on opère généralement de la manière suivante : on traite le minerai par HCl à chaud ou par l'eau régale ; on ajoute de l'ammoniaque, et on dose le zinc dans une partie du liquide obtenu, après qu'on l'a suffisamment dilué. Si le minerai contenait du plomb, celui-ci est nécessairement dissous par les sels ammoniacaux qui se sont formés ; le sulfure de sodium fournit alors un précipité plus ou moins gris ou noir, empêchant complètement le titrage du zinc.

On peut éviter cet inconvénient en saturant l'excès d'acide par la potasse et n'ajoutant ensuite l'ammoniaque que pour précipiter les substances étrangères (fer, alumine, etc.); dans ces conditions, l'oxyde de plomb est complètement insoluble dans l'ammoniaque pure.

Ces constatations faites, M. Pellet a institué le procédé suivant, qui lui a donné de bons résultats : on prend 2 gr. de minerai réduit en poudre fine et représentant l'échantillon moyen ; on les traite dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon par 10 à 15 cc. de HCl et 50 cc. d'eau ; on ajoute quelques grains de chlorate de potasse, pour peroxyder le fer, et on chauffe; après refroidissement, on étend à 100 cc., et on verse lentement une solution concentrée de potasse, jusqu'à neutralisation presque complète (une légère acidité étant indispensable pour éviter tout précipité de zinc); on verse cette liqueur neutralisée dans 50 cc. d'ammoniaque, et on complète au volume de 200 cc. ; on agite ; on filtre, et on prend 50 cc. du filtratum (représentant 0 gr. 50 du minerai) pour le dosage du zinc à l'aide d'une solution de sulfure de sodium dont le titre doit être vérifié au moment de l'emploi ; on verse dans le liquide porté à l'ébullition une goutte de perchlorure de fer à 20 p. 100, qui sert d'indicateur ; lorsque la fin de la réaction approche, le peroxyde de fer prend une légère teinte grise ; on projette de

nouveau une goutte de perchlorure de fer, qui donne un peroxyde franc de coloration, et on verse le sulfure jusqu'à ce que tout le peroxyde se trouve teinté ; on lit alors le nombre de divisions de solution de sulfure de sodium employée, et on en déduit le titre du minerai en zinc.

Même en présence du plomb, le précipité de sulfure de zinc est parfaitement blanc; en opérant avec des minerais de zinc d'un titre connu et additionnés de quantités variables de plomb, les chiffres obtenus ne varient pas.

M. Pellet considère comme très important de verser dans l'ammoniaque la solution neutralisée par la potasse ; en faisant l'inverse, l'oxyde de zinc ne se forme pas et ne peut se redissoudre.

Il préfère l'emploi du chlorate de potasse à celui de l'acide nitrique pour oxyder le fer, non seulement pour le cas spécial du dosage du zinc, mais pour toutes les opérations dans lesquelles le chlorure de potassium formé ne gêne pas les réactions.

C. C.

Dosage de l'étain dans le fer-blanc. — M. H. MASTBAUM (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1897, p. 329). — Le dosage de l'étain dans le fer-blanc, par le procédé ordinaire, demande trois ou quatre jours; au contraire, la méthode de *Lungue et Marmier*, au moyen du chlore (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1895, p. 429), n'exige qu'un seul jour.

M. H. Mastbaum constate que les opérations effectuées dans cette méthode par le chlore gazeux sec sont particulièrement désagréables et pénibles, et que l'appareil est assez compliqué; de plus, on ne peut mettre en œuvre que 2 à 3 gr. de matière. Il recommande donc le procédé suivant comme préférable au premier :

25 gr. de matière suffisamment divisée sont mis à attaquer pendant cinq minutes dans un becher avec 50 cc. d'HCl à 10 p. 100. La solution stannique est versée dans un ballon de 250 cc. On répète plusieurs fois le même traitement jusqu'à dissolution complète de l'étain, ce que l'on reconnaît facilement par un simple examen. La solution est incolore et n'a pas besoin d'être filtrée si elle ne contient pas de charbon. On complète le volume de 250 cc.; on prélève 50 cc.; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à apparition du précipité, puis 10 cc. de sulfhydrate d'ammoniaque; on agite et on complète le volume de 100 cc. avec de l'eau distillée. 50 cc., correspondant à 2 gr. 5 de matière, sont filtrés, dilués et versés dans une fiole d'Erlenmeyer. On ajoute de l'acide acétique jusqu'à précipitation complète du sulfure d'étain ; on laisse reposer douze heures environ, et on filtre, en

lavant ensuite avec une solution à 10 p. 100 d'acétate d'ammoniaque. On sèche ; on calcine au rouge dans un creuset jusqu'à ce qu'on ait obtenu des cendres blanches, en s'entourant de toutes les précautions habituelles, et ajoutant fréquemment un petit fragment de carbonate d'ammoniaque pur.

L'auteur a effectué des analyses de contrôle par son procédé, concurremment avec le procédé habituel, et a obtenu des résultats tout à fait correspondants. C. F.

Dosage du soufre dans les houilles. — S. LANGOVOI (*Bulletin de la Société physico-chimique russe*, p. 344-346). — Fischer, dans les *Zeits. f. angew. Chemie*, 1893, t. 22, a publié le procédé suivant pour le dosage du soufre dans les houilles : il place un poids déterminé (environ 1 gr.) du charbon à essayer dans un tube à combustion en verre dur que l'on remplit ensuite d'amiante ou de pierre ponce, et on le brûle dans un courant d'oxygène. Les produits de la combustion passent dans un appareil laveur contenant une solution de brome dans HCl. L'acide sulfureux s'y oxyde et y reste à l'état de SO^4H^2 que l'on y dose par pesée à l'état de sulfate de baryte. Ce dosage gravimétrique est la partie longue de l'opération, aussi Fischer avait proposé un procédé volumétrique qui consistait à faire passer les gaz de la combustion dans de l'eau oxygénée où l'acide sulfureux passait à l'état de SO^4H^2, que l'on titrait alcalimétriquement.

D'après l'auteur, ce procédé manque d'exactitude, et cinq dosages de soufre dans un même charbon ont donné des résultats sensiblement différents.

M. Langovoï modifie donc le procédé de Fischer comme suit : il supprime l'amiante ou la pierre ponce, qui retiennent des quantités notables de SO^4H^2, probablement à l'état de sulfates, et dont le lavage est très long et très difficile. Il supprime aussi l'eau oxygénée du flacon laveur, car il n'est guère facile d'en avoir d'absolument pure, et parce que, sous l'influence du courant gazeux, elle se décompose rapidement et peut, par cela même, laisser échapper à l'oxydation de petites quantités d'acide sulfureux.

Le charbon à essayer est placé dans un tube à combustion, dont la partie postérieure est garnie d'une spirale de platine. L'oxygène est amené par deux tuyaux, dont l'un aboutit à l'avant et l'autre à l'arrière de la nacelle contenant le charbon.

Les gaz de la combustion passent dans un flacon laveur contenant un volume déterminé d'une solution titrée d'alcali caustique avec un peu de méthylorange. Le CO^2, l'acide sulfureux

et le SO^4H^2 sont arrêtés par la solution alcaline. La combustion terminée, on réunit au liquide du flacon laveur les eaux de lavage du tube à combustion et de la spirale de platine, et l'on ajoute au tout un volume déterminé d'une solution fraîchement préparée de peroxyde de sodium que l'on titre soigneusement au méthylorange. On porte à l'ébullition, et, quand toute l'eau oxygénée est décomposée, on détermine l'alcalinité totale restante au moyen d'une liqueur normale acide. On a alors toutes les données nécessaires pour déduire la quantité de SO^4H^2 fixée, et, par suite, la quantité de soufre contenue dans la houille. Ce procédé donne des résultats exacts ; en effet, un charbon du Donetz a donné, par pesée, 3.65 p. 100 de soufre, et par la méthode volumétrique ci-dessus, dans trois essais différents : 3.61 p. 100, 3.72 p. 100 et 3.67 p. 100. F. S.

Analyse des poudres insecticides commerciales. — M. G. REYNOLDO DURRANT (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1897, p. 359). — Les poudres insecticides pures sont constituées par les fleurs pulvérisées du *Chrysanthemum caucasicum*, ou variété de Perse, et du *Chrysanthemum cinerariæfolium*, ou variété de Dalmatie.

D'après l'auteur, leurs propriétés toxiques et insecticides sont dues à une huile volatile (0.5 p. 100), se trouvant surtout dans les fleurs non écloses, et à une matière résineuse acide, qui constitue surtout le principe actif (environ 4 p. 100).

Falsifications — On emploie, pour falsifier la poudre insecticide, la poudre de quassia, d'aloès, de séné, de pâquerette de Hongrie, de bois jaune, de safran et de jaune de chrome.

La présence du quassia, du bois jaune, du safran peut être facilement décelée à l'aide du microscope.

La poudre de pâquerette de Hongrie est plus difficile à caractériser au microscope, mais elle donne 10 p. 100 de cendres, tandis que la poudre insecticide pure n'en donne que 6.5 p. 100.

Ces diverses plantes, pulvérisées et mélangées en proportions extrêmement variables avec la poudre insecticide pure, sont considérées comme adultérantes ; mais il est possible, malgré cela, qu'en petite quantité elles améliorent ou transforment la puissance insecticide de la poudre. Dans ce cas, ces additions devraient donc être déclarées par le vendeur.

Les poudres insecticides commerciales peuvent être divisées en quatre classes :

1° Poudre de fleurs sauvages fermées ou de fleurs cultivées de *Chrysanthemum cinerariæfolium ;*

2° Poudre de fleurs à demi ouvertes ou d'un mélange de fleurs écloses et mi-écloses ;

3° Poudre de fleurs avariées ;

4° Poudres étrangères.

La valeur d'une poudre insecticide est en proportion directe de la quantité d'huile essentielle et de résine acide combinée, et en raison inverse de la quantité de chlorophylle présente.

Une bonne poudre insecticide doit passer entièrement au tamis de 80 mailles au pouce carré ; les particules auront, au maximum, 1/160e de pouce dans leur plus grande dimension. Elle doit contenir 5.25 d'huile essentielle et de résine, et pas ou de simples traces de chlorophylle.

La poudre insecticide peut être essayée de la manière suivante :

Mode opératoire. — On place environ 6 gr. de la poudre à essayer dans un cylindre de verre d'une capacité de 30 cc., dans lequel on a placé, au préalable, un tampon de coton. La poudre est comprimée, puis humectée avec de l'éther (D = 0.735). On ferme l'extrémité du cylindre et on laisse macérer pendant trente minutes ; on laisse s'écouler l'éther ; on répète cette opération quatre fois de suite. On lave finalement à l'éther, de façon à avoir un volume d'environ 30 cc. Le liquide obtenu est d'une belle couleur jaune ; s'il avait une coloration verte un peu accentuée, l'échantillon pourrait être considéré de suite comme falsifié.

En l'absence de beaucoup de matière colorante verte, le liquide est soigneusement évaporé (à une température n'excédant pas 93 degrés 3), et le résidu est pesé dans un verre de montre taré. Ce résidu ne devra pas peser moins de 0 gr. 243 ; il doit atteindre, dans les plus beaux échantillons, 0 gr. 356, et doit avoir l'odeur caractéristique des fleurs.

La principale falsification se pratique actuellement à l'aide de la plante entière pulvérisée et d'une matière colorante quelconque. P. T.

Réaction microchimique de la chlorophylle. — M. H. MOLISCH (*Bericht. der deutsch. botan. Gesellschaft*, 1896, d'après *Pharm. Centralhalle*, 1895, p. 502). — Pour reconnaître la chlorophylle dans les petites plantes et les petits animaux verts, M. Molisch emploie une lessive de potasse aqueuse très concentrée. Si les fragments de tissus ne sont pas humides, les grains de chlorophylle prennent une coloration brune. La couleur verte reparaît par addition d'eau. C. F.

Essai du gambier de Johore. — M. W. O. RICHTMANN (*Pharmaceutical Review*, 1807, p. 27). — Le tannin a été dosé par le procédé des chimistes technologistes allemands, la catéchine par épuisement de la solution aqueuse de gambier, et les

cendres et l'humidité, selon les méthodes connues. Les résultats obtenus, pour un certain nombre d'échantillons, ont été les suivants :

Échantillons :	Humidité.	Cendres.	Tannin.	Catéchine.
—	—	—	—	—
N° 1......	12.37	4.35	39.63	11.10
— 2......	11.20	3.63	32.51	9.22
— 3......	1.38	3.65	40.51	9.39
— 4......	1.50	1.87	46.95	5.25
— 5......	8.37	3.77	22.21	8.68
— 6.	7.00	4.13	29.94	6.98

P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

NÉCROLOGIE. — A. SCHLUMBERGER.

Nous avons la douleur d'informer nos lecteurs du décès de M. Albert Schlumberger, décédé subitement à Montreuil (Seine), le 5 septembre 1897, à la suite d'une maladie qui le tenait éloigné de ses amis depuis plusieurs mois et qui devait l'emporter à un âge où les années n'avaient pas encore altéré l'activité de son esprit naturellement chercheur.

Au nom des rédacteurs des *Annales de chimie analytique*, au nom de tous ceux des membres du Syndicat des chimistes et essayeurs de France qui l'ont connu, nous exprimons ici la profonde douleur que nous avons nous-même éprouvée en apprenant la fatale nouvelle de la mort de celui que nous appelions l'*ami Schlum*. Jamais il ne nous a ménagé ses précieux encouragements au moment où nous avons fondé le journal destiné à être l'organe du Syndicat des chimistes, et nous pouvons affirmer qu'en toutes circonstances, il a eu la saine notion des devoirs de solidarité confraternelle qui doivent unir les chimistes français ; aussi, conserverons-nous, nous qui l'avons vu à l'œuvre, l'ineffaçable souvenir des services qu'il a rendus à notre Syndicat. Nous reverrons longtemps cette physionomie sympathique qui révélait une inépuisable bonté et sur laquelle s'épanouissait si facilement ce sourire qui égayait nos réunions, et nous n'oublierons pas ce collègue dévoué dont l'obligeance ne s'est jamais démentie au cours de sa carrière syndicale, celle durant laquelle nous avons pu l'apprécier.

A sa veuve, à ses enfants, à sa famille nous envoyons l'expression de nos bien vives condoléances.

En vertu d'une volonté qu'avait manifestée Schlumberger, son corps a été incinéré au four crématoire du Père-Lachaise, le 7 septembre.

Nous reproduisons ci-dessous le discours prononcé au début de cette funèbre opération, en présence de la famille et des nombreux amis de notre regretté collègue, par M. Ferdinand Jean, président du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France :

« Mesdames, Messieurs,

« Surpris par le douloureux événement qui nous réunit ici dans un commun sentiment de chagrin et de regrets, nous n'avons pu recueillir

au complet les documents permettant de retracer la carrière scientifique de Schlumberger ; c'est un devoir que le Syndicat des chimistes et essayeurs de France tiendra à remplir.

« Je me bornerai à rappeler que, né en Alsace, à Sainte-Marie-aux-Mines, Schlumberger fit ses débuts dans l'industrie chimique à Mulhouse, dans l'importante fabrique de teintures et impressions que dirigeait son oncle. Il continua ses études en Allemagne, en Angleterre et en Espagne, où il se perfectionna dans la connaissance des langues étrangères.

« Au moment de la découverte de la rosaniline, il fut engagé à Bâle dans la grande usine Geigy, pour diriger la fabrication des couleurs d'aniline, alors au début de leur vogue. Quelques années après, il vint à Paris installer la fabrication du vert lumière, puis en Belgique, où il monta la fabrication des laques colorantes et de l'acide salicylique.

« Revenu en France, il mit à la disposition des industriels ses connaissances scientifiques et pratiques, et devint le chimiste conseil de fabriques importantes.

« Chercheur infatigable, ayant le sens des applications industrielles, il s'attacha à créer des papiers de sûreté pour les titres d'Etat et pour ceux des grandes administrations, des encres d'imprimerie et des procédés de cryptographie. Ses procédés sont actuellement utilisés par diverses administrations, les postes et télégraphes, les compagnies de chemins de fer, le Mont-de-piété, etc.

« Dans ces dernières années, il s'était occupé des tissus antiseptiques, de la coloration du mica pour l'impression des tissus, de la métallisation du cuir, etc.

« De nombreuses médailles sont venues récompenser les travaux de Schlumberger : la Société d'encouragement lui a décerné deux médailles d'argent, une médaille d'or et un prix de 500 francs. La Société industrielle de Rouen, deux médailles d'or ; la Société industrielle de Lille, une médaille de vermeil. Aux diverses Expositions universelles auxquelles il prit part, il obtint également la récompense de ses travaux. Enfin, en 1896, la Société industrielle de Mulhouse lui a décerné une médaille de 1re classe pour une encre à marquer les tissus qui est adoptée par les ministères de la guerre et de la marine.

« Lors du Congrès international de chimie appliquée, qui s'est tenu à Paris en 1896, Schlumberger, quoique souffrant déjà de la maladie qui devait l'enlever, avait tenu à apporter son appoint de travail au Congrès, en présentant, avec M. Urbain, un très intéressant rapport sur l'industrie du papier.

« Vous voyez, Messieurs, par cet exposé très succinct, que la carrière scientifique et industrielle de Schlumberger a été bien remplie.

« J'ai hâte de vous parler maintenant de celui que, dans l'intimité, nous appelions l'*ami Schlum*, de celui qui fut secrétaire général du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, de celui que nous avons connu et aimé pour sa bonne et franche camaraderie, sa gaieté, sa serviabilité et son dévouement à tout ce qui touchait à ses collègues et à la science.

« Nulle peine ne lui coûtait, dès qu'il y avait un service à rendre, une idée scientifique à défendre. Vous vous rappelez tous avec quel

zèle, je puis dire patriotique, il s'employa pour l'œuvre de la statue de Lavoisier et la création des laboratoires Bourbouze.

« Hélas ! il faut dire adieu à l'ami Schlumberger, à celui qui apportait la bonne humeur, la gaieté dans nos réunions amicales, à qui l'on était heureux de tendre la main, lorsqu'il venait dans nos laboratoires nous distraire pendant quelques instants de nos travaux et de nos préoccupations, à qui les jeunes n'avaient jamais recours en vain et dont beaucoup d'entre nous ont eu maintes fois l'occasion d'apprécier le savoir.

« En janvier 1897, Schlumberger avait dû, en raison de son état de santé, résigner ses fonctions de secrétaire général du Syndicat des chimistes ; mais il était resté de cœur avec les amis de la première heure, et, à chacune de nos réunions, il nous écrivait ses regrets de ne pouvoir venir prendre part à nos travaux, n'oubliant jamais de joindre à ses excuses certaines observations que lui dictait sa longue expérience.

« Nous espérions que, grâce aux soins dévoués qui l'entouraient, sa santé se remettrait ; hélas ! tout est fini ; la petite maison toute fleurie, toute hospitalière de Montreuil, où chacun était accueilli en ami, est en deuil, et nous sommes réunis en ce lieu pour adresser le dernier adieu à l'ami qui sera regretté de tous, car il était bon et dévoué.

« Puissent nos sentiments de respectueuse sympathie adoucir le chagrin de sa compagne et de ses enfants !

« Adieu, Schlumberger ! au nom de tous nos collègues, adieu ! »

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 19 mars 1897 au 7 avril 1897 (1).

265.615. — 2 avril 1897. — **Bunau.** — Procédé nouveau pour la fabrication rapide, inoffensive et économique de la céruse.

265.664. — 5 avril 1897. — **Savage.** — Procédé perfectionné pour la production du sulfate de cuivre.

265.717. — 26 mars 1897. — **Moulis et Sar.** — Moyens de produire des quantités considérables d'azote et d'hydrogène, et de combiner ces deux gaz, afin d'obtenir de l'ammoniaque pur ou sous forme de sels, ou de produire le cyanure d'ammonium en le faisant réagir sur du charbon pur ou sur des hydrocarbures, tels que le goudron, portés au rouge.

265.761. — 7 avril 1897. — **De Baranoff et Hildt.** — Production d'alcalis, de soufre, d'acide sulfureux et d'hyposulfites par le traitement combiné des sulfates alcalins et du plâtre.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le gérant : C. Crinon.

10569. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22

TRAVAUX ORIGINAUX

Note sur la séparation et le dosage du plomb, du cuivre et de l'arsenic ;

Par M. Ferdinand JEAN.

La méthode consiste à précipiter, par un courant d'hydrogène sulfuré, la solution chlorhydrique contenant : plomb, cuivre, arsenic, pour les séparer, à l'état de sulfures, des autres corps précipitables par le sulfure d'ammonium.

Le précipité de sulfures mixtes, ainsi obtenu, est lavé par décantation, puis il est mis à digérer à chaud avec quelques gouttes d'eau de Javel concentrée pour oxyder les sulfures. Lorsque la solution est décolorée, on l'acidifie par quelques gouttes d'acide sulfurique, et on la porte à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore. On laisse refroidir ; on ajoute de l'alcool pour insolubiliser le sulfate de plomb ; on filtre, et, du poids de sulfate de plomb trouvé, on calcule la teneur en plomb.

La liqueur filtrée, séparée du sulfate de plomb, est chauffée pour chasser l'alcool ; puis on l'additionne d'ammoniaque en quantité suffisante pour redissoudre le précipité d'arséniate de cuivre qui se forme au début de la neutralisation. Le cuivre contenu dans cette solution ammoniacale est alors titré au moyen d'une liqueur de sulfure de sodium titrée, en se servant, comme indicateur de la fin de la précipitation du sulfure de cuivre, soit d'une carte saturée au carbonate de plomb, soit, ce qui nous paraît préférable, en mettant une goutte de solution alcaline de plomb sur un papier à filtre blanc à côté d'une goutte de la liqueur à essayer ; le point final du titrage est alors indiqué par la formation d'un arc brun sur les points où les deux couronnes humides viennent se rencontrer.

Le titrage du cuivre étant achevé, on rend la solution acide par l'acide chlorhydrique étendu et l'on sépare le sulfure de cuivre par le filtre (1). La liqueur filtrée, contenant l'acide arsenique, est additionnée de quelques cristaux de chlorate de potasse, puis concentrée à l'ébullition à environ 20 cc. ; on neutralise à peu près l'acidité par l'ammoniaque ; on ajoute 5 cc. d'acétate de soude et l'on titre l'acide arsenique au moyen de la liqueur d'acétate d'urane, en opérant dans les mêmes conditions que celles observées pour le titrage de l'acide phosphorique par la méthode Joulie.

(1) Il est nécessaire d'acidifier avant de filtrer pour séparer une petite quantité de sulfure de cuivre soluble dans la liqueur alcaline.

Comme vérification de l'exactitude de cette méthode de séparation et de dosage, nous citerons les résultats suivants :

On a déterminé le titre d'une solution de sulfure de sodium par rapport à une solution ammoniacale de cuivre contenant 2 gr. de cuivre par litre ; pour 10 cc. de la solution de cuivre, on a trouvé 10 cc. 3, 10 cc. 4 et 10 cc. 4, soit :

10 cc. 4 de solution de sulfure de sodium = 0 gr. 020 de cuivre.

On a déterminé, d'autre part, le titre d'une solution d'acétate d'urane, par rapport à une solution d'arséniate de soude contenant 3 gr. 75 d'arsenic par litre. Il a fallu, pour ce titrage, 7 cc. 9 de solution d'urane, soit après correction :

7.9 — 0.4 = 7 cc. 5 = 0 gr. 0375 d'arsenic.

A l'aide de ces liqueurs titrées, on a appliqué la méthode ci-dessus décrite à l'analyse d'un mélange contenant :

Nitrate de plomb = 0 gr. 122 de plomb.

10 cc. de solution cuivrique = 0 gr. 020 de cuivre.

10 cc. de solution d'arséniate de soude = 0 gr. 0375 d'arsenic.

Les dosages faits en double ont donné des résultats identiques, savoir :

Pour le dosage du plomb, 0 gr. 1212 au lieu de 0 gr. 1220.

Pour le titrage du cuivre, il a fallu 10 cc. 4 de solution de sulfure de sodium, soit cuivre trouvé : 0 gr. 020.

Pour le titrage de l'arsenic, on a trouvé 0 gr. 0370 au lieu de 0 gr. 0375.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique. — M. F. MARBOUTIN (*Moniteur scientifique Quesneville*, septembre 1897, p. 644). — L'auteur, après avoir passé en revue les différentes méthodes de dosage volumétrique de l'acide sulfurique, décrit la méthode qu'il a adoptée.

Dans cette méthode, l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum ; l'excès de baryte est ensuite précipité par une quantité de chromate *supérieure* à celle exigée par tout le chlorure de baryum employé ; l'acide chromique restant dans la liqueur est oxydé par un volume connu de la solution arsénieuse, et, enfin, l'excès d'acide arsénieux est mesuré avec l'iode titré.

Voici comment s'applique la méthode au dosage de l'acide sulfurique dans l'eau :

100 cc. de l'eau à analyser sont acidulés avec H Cl, puis portés à l'ébullition pour chasser CO^2. Cela fait, on baisse le feu, de manière à maintenir le liquide à une température très voisine

de l'ébullition ; on verse goutte à goutte 30 cc. de chlorure de baryum, puis on laisse déposer douze heures dans une étuve à 40 degrés environ, pour que le précipité soit bien aggloméré. On neutralise à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque, et on ajoute 30 cc. de chromate de potasse. La liqueur chauffée légèrement est complétée à 300 cc. après refroidissement.

100 cc. du liquide clair, prélevés au moyen d'une pipette, additionnés de 2 cc. de SO^4H^2 au quart, de 5 cc. d'acide arsénieux, sont chauffés légèrement, en agitant jusqu'à décoloration complète.

Dans le liquide neutralisé par du carbonate de potasse, on verse, au moyen d'une burette, la solution titrée d'iode avec l'amidon comme indicateur.

On fait le même essai avec l'eau distillée et en employant les mêmes liqueurs :

t étant la valeur de 1 cc. d'iode en milligr. d'iode ;

n, le nombre de cc. d'iode employé avec 100 cc. d'eau distillée ;

n', le nombre de cc. d'iode employé avec 100 cc. d'eau à analyser ;

x, le nombre de milligr. d'anhydride sulfurique contenu dans l'eau,

$$x = 10\,(n - n')\,3\,t \times \frac{4 \times 80}{3 \times 3 \times 127}.$$

Si la solution d'iode est exactement N/50, c'est-à-dire si 1 cc. d'iode équivaut à 2 milligr. 54 d'iode,

$$x = 16\,(n - n').$$

Les réactions mises en jeu dans l'analyse sont :

1° $SO^4K^2 + BaCl^2 = SO^4Ba + 2\,KCl$;

2° $BaCl^2 + CrO^4K^2 = CrO^4Ba + 2\,KCl$;

3° $4\,CrO^4K^2 + 2\,As^2O^3 + 7\,SO^4H^2 =$
$2\,As^2O^5 + 2\,[Cr^2(SO^4)^3] + 2\,SO^4K^2 + 7\,H^2O$;

4° $4\,I + As^2O^3 + 2\,H^2O = As^2O^5 + 4\,HI$.

Les solutions employées sont préparées de la manière suivante :

Chlorure de baryum cristallisé. — 4 gr. 8 par litre.

Chromate de potasse cristallisé. — 3 gr. 9 par litre.

Liqueur arsénieuse. — Dissoudre 4 gr. 95 d'acide arsénieux dans de l'eau contenant 10 gr. de potasse, chauffer légèrement. Après refroidissement, rendre la liqueur acide par SO^4H^2 et faire 1 litre.

Liqueur d'iode. — Dissoudre 2 gr. 54 d'iode bi-sublimé dans de l'eau contenant 5 gr. d'iodure de potassium ; faire 1 litre et titrer en prenant un poids connu d'hyposulfite de soude.

L'auteur cite une série de dosages faits comparativement par la méthode gravimétrique et par sa méthode volumétrique sur des eaux contenant de 29 à 746 milligr. de SO^3 par litre; il existe une très grande concordance entre les deux résultats.

La méthode de M. Marboutin présente l'avantage d'avoir une fin nette, d'éviter les filtrations et les lavages, de n'exiger qu'une liqueur titrée, de tenir compte de l'impureté possible des réactifs par la détermination de la lecture repère avec l'eau distillée.

La méthode s'applique à tous les dosages où SO^4H^2 peut être isolé par la précipitation au moyen du chlorure de baryum. Dans le cas des eaux de sources, de rivières, de puits ou de drainage, elle fournit d'excellents résultats ; mais, lorsque l'eau est très chargée en matières organiques, comme dans le cas des eaux d'égouts, il faut se débarrasser d'abord de ces matières, la lecture d'iode étant dans ce cas trop forte d'une quantité variable avec la nature des matières organiques. X. R.

Nouvelles réactions de l'acide cyanhydrique. — — MM. BOURQUELOT et BOUGAULT (*Journ. de pharm et de chim.*, 1er août 1897). — La teinture de gaïac, ajoutée à un liquide contenant des traces d'acide cyanhydrique et additionné de quelques gouttes de solution étendue de sulfate de cuivre, colore fortement le mélange en bleu. Cette réaction très sensible se produit encore avec un millionième de cet acide.

Or, le gaïacol, le naphtol-α, le créosol, la vératrylamine, sont également oxydés lorsqu'on les traite par les substances oxydantes que l'on rencontre dans la nature, mais les colorations obtenues sont différentes. Les auteurs ont pensé que ces substances devaient donner, avec l'acide cyanhydrique, en présence du sulfate de cuivre, des réactions analogues à celle produite par la teinture de gaïac.

En effet, en présence de traces d'acide cyanhydrique et de sulfate de cuivre, la solution aqueuse de gaïacol colore le mélange en rouge grenat; l'α-naphtol produit une coloration bleu mauve, et la vératrylamine une coloration violette.

La coloration bleue communiquée à la teinture de gaïac, en présence de traces d'acide cyanhydrique, provient donc d'une oxydation, et l'oxygène intervenant est dû à l'oxyde cuivrique.

D'ailleurs, le sulfate de cuivre seul, en solution concentrée, bleuit déjà la teinture de gaïac; mais, en solution étendue, la coloration n'apparaît pas ; elle n'est alors produite que par addition d'une trace d'acide cyanhydrique. Celui-ci facilite donc l'oxydation, mais il n'est pas le seul agent qui puisse l'aider.

Ainsi, une simple élévation de la température vers 35-40 degrés suffit pour développer la coloration d'une solution de sulfate de cuivre à 1/10,000, qui ne donnait aucune teinte bleue avec la teinture de gaïac à la température de 10 ou 15 degrés. On obtient encore cette coloration avec une solution à 1/500,000, en la chauffant vers 80 degrés pendant une ou deux minutes.

Cette réaction se produit, d'ailleurs, avec la plupart des autres sels de cuivre; ceux-ci peuvent donc être classés parmi les nombreuses substances dites oxydantes. Et, comme leurs propriétés oxydantes se manifestent encore à un degré de dilution très élevé, on peut supposer qu'ils interviennent dans les oxydations organiques.

Les expériences suivantes montrent qu'ils se rapprochent du sulfate d'indigo, c'est-à-dire des ferments oxydants, et prennent l'oxygène à l'air ambiant.

En effet, une solution de sulfate de cuivre à 1/100,000, placée dans un ballon dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène pour en chasser l'air, ne donne, avec la teinture de gaïac, qu'une teinte très atténuée, même en chauffant vers 40 degrés. La même solution, en présence de l'air, donne une teinte très nette.

En réalité, ces réactions ne semblent pas présenter de différences avec l'oxydation du glucose par la liqueur de Fehling. On remarque, d'ailleurs, que la liqueur de Fehling décolorée complètement se colore de nouveau si on l'abandonne à l'air, le sel cuivreux passant à l'état de sel cuivrique en prenant de l'oxygène à l'air. X. R.

Essai du perchlorure de fer officinal. — M. E. FALIÈRES (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, juillet 1897). — La solution officinale de perchlorure de fer doit contenir 26 p. 100 de chlorure ferrique anhydre, soit 8.96 p. 100 de fer; dans ces conditions, sa densité = 1.26 à 15 degrés. Le Codex prescrit, en outre, qu'elle ne présente pas d'acidité libre (essai à la limaille de fer), qu'elle ne décompose pas le bromure de potassium, et que le fer soit entièrement au maximum d'oxydation (essai au ferricyanure de potassium).

Ces caractères sont insuffisants pour qu'on soit autorisé à conclure que la solution contient 26 p. 100 de chlorure ferrique, attendu que la densité 1.26 peut être obtenue avec un sel quelconque (de soude, de potasse, d'ammoniaque, etc.), que ne décèle aucun des essais indiqués par le Codex.

M. Falières propose donc de soumettre le perchlorure de fer officinal aux essais suivants, après qu'on en a pris la densité; on procède à un titrage alcalimétrique, qui fait connaître la quan-

tité d'acide combiné au fer et aussi la proportion d'acide libre, s'il en existe, et, en second lieu, on dose au moyen du nitrate d'argent le chlore du chlorure ferrique, de H Cl et des autres chlorures, s'il en existe.

Si l'acidité trouvée dans la première opération et mesurée en cc. de potasse N/10 est égale à la quantité de chlore trouvée dans la deuxième et exprimée en cc. de nitrate d'argent N/10, cela prouve qu'il n'y a pas d'autre acide dans la solution que H Cl.

D'autre part, connaissant la quantité de perchlorure de fer sur laquelle on a opéré, on voit immédiatement s'il y a H Cl libre ou si le chlore excède ou n'atteint pas la proportion théorique devant exister dans la prise d'essai.

S'il n'y a pas identité dans le nombre de cc. trouvés dans les deux opérations, il est nécessaire de faire le dosage du fer.

Pour le titrage alcalimétrique et le dosage du chlore ci-dessus mentionnés, M. Falières opère sur une solution de perchlorure de fer très diluée : il prend 10 cc. du perchlorure à essayer (D = 1.26), qu'il additionne d'eau jusqu'à obtention d'un volume de 126 cc.; il prend ensuite 10 cc. de cette solution, qu'il amène au volume de 100 c. c.; 10 cc. de cette dernière solution contiennent donc 0 gr. 10 de perchlorure de fer (soit 0 gr. 260 de chlorure ferrique anhydre, si le produit est pur). On prend 10 cc. de cette solution, qu'on additionne de 50 à 60 gr. d'eau et de quelques gouttes de phénolphtaléine ; on ajoute ensuite la potasse N/10 jusqu'à coloration rose, qui se manifeste lorsque toute l'acidité libre ou combinée à l'oxyde ferrique est saturée.

Pour le dosage du chlore, on opère également avec 10 cc. de la même solution ; on ajoute 50 gr. d'eau distillée, puis un nombre de cc. de potasse égal à celui trouvé dans la précédente opération et qui sont nécessaires pour précipiter tout le fer ; on amène la liqueur trouble au volume de 100 cc.; on filtre et on dose le chlore avec le nitrate d'argent N/10, en se servant du chromate de potasse comme indicateur. Le nombre de cc. employés, multiplié par 2, doit, si le produit est pur, égaler le nombre de cc. de liqueur alcaline consommée dans la première opération.

Si cette condition n'est pas remplie, c'est que le perchlorure de fer est acide, ou qu'il contient un autre acide que l'acide chlorhydrique. Il y a lieu alors de procéder au dosage direct du fer. M. Falières propose de faire ce dosage par la méthode suivante, qui est aussi exacte que la méthode au caméléon, et qui repose sur la réduction du perchlorure de fer en présence de l'hyposulfite de soude :

On prend 1 gr. de perchlorure de fer officinal, qu'on additionne de 50 à 60 gr. d'eau distillée, 1 gr. environ d'acide acétique et

0 gr. 01 d'acide salicylique; on ajoute ensuite 30 cc. (c'est-à-dire un excès) d'une solution d'hyposulfite de soude N/10. La coloration foncée du mélange ne tarde pas à disparaître, pour faire place momentanément à une teinte violette due à l'action du sel ferrique sur l'acide salicylique; on chauffe à 40-50 degrés; le chlorure ferrique passe à l'état de chlorure ferreux, et la décoloration de la liqueur indique le moment où cette réduction est complète. On dose alors l'excès d'hyposulfite au moyen de la liqueur d'iode N/10, en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur. Les 30 cc. d'hyposulfite, diminués du nombre de cc. d'iode employés pour obtenir la coloration bleue de l'iodure d'amidon, représentent la quantité d'hyposulfite consommé pour amener le fer au minimum. Chaque cc. d'hyposulfite N/10 correspond à 0 gr. 0056 de fer.

Impuretés du carbure de calcium commercial. — M. LE CHATELIER (*Bull. Soc. chim.*, 6 septembre 1897, p. 793). — Les deux impuretés les plus abondantes sont le silicium et le fer. Ce dernier est le moins abondant, il est exclusivement combiné au silicium. On le reconnaît en traitant par un acide le carbure préalablement hydraté et en mettant le résidu insoluble en suspension dans l'iodure de méthylène. Il se précipite de petits cristaux de siliciure de fer $Si\,Fe^2$, étudié par M. Moissan.

Le silicium en excès se combine au carbone ou au silicium suivant les proportions relatives de ces corps; si le carbone est en excès par rapport au calcium, il se forme du siliciure de carbone, cristallisé en lamelles hexagonales, colorées en bleu.

Si, au contraire, le calcium est en excès, il se forme du siliciure de calcium, disséminé dans la masse du carbure sous forme de grains métalliques ayant la couleur et l'éclat du zinc. Il semble exister deux siliciures de calcium différents : l'un deux est à peine attaqué par AzO^3H et l'est facilement par HCl, avec formation d'une matière jaune insoluble, le silicone de Wölher. L'autre, facilement attaqué par AzO^3H et l'acide acétique, donne avec HCl un dépôt blanc se dissolvant dans la lessive de potasse, avec un abondant dégagement d'hydrogène, de même que le silicone.

Dans l'attaque du siliciure, on a, le plus souvent ensemble, le composé jaune et le composé blanc. L'analyse de ce mélange conduit à des compositions comprises entre celles qui correspondent aux formules $Si^2O^4H^4$ et $Si^2O^3H^4$. X. R.

Titrage du chlorate de potasse. — M. DACLIN (*Gazette des hôp. de Toulouse*, 3 juillet 1897). — Pour titrer le chlorate de potasse, on transforme ce sel, au moyen de l'hydrogène naissant,

en chlorure de potassium, qu'on dose ensuite à l'aide du nitrate d'argent.

M. Daclin commence par s'assurer si le sel à titrer renferme du chlorure de potassium, impureté qu'il contient assez souvent; si l'essai indique la présence du chlorure de potassium, on dose ce sel par le nitrate d'argent, et on note le chiffre obtenu, pour le retrancher du chiffre qui doit indiquer ultérieurement la quantité de chlorure résultant de la réduction du chlorate.

M. Daclin prend ensuite 50 centigr. du sel à titrer, qu'il dissout dans l'eau distillée, et il introduit la solution dans un ballon plongé dans l'eau froide; il ajoute environ 1 gr. 25 de copeaux de zinc pur ou de limaille de fer; puis, par petites fractions, 15 gr. environ d'acide sulfurique au dixième. Il faut que le dégagement d'hydrogène soit très modéré, afin d'éviter la déperdition d'une certaine proportion de chlore à l'état de composés chlorés volatils. Après la réaction terminée, il ajoute au liquide contenu dans le ballon une solution saturée de nitrate de baryte, qui précipite le sulfate de potasse formé; il précipite le zinc ou le fer par le carbonate de soude, et il complète au volume de 200 cc.; il neutralise exactement par l'acide acétique, et il dose ensuite le chlorure par la liqueur décinormale de nitrate d'argent, en présence du chromate de potasse, mais en appliquant de préférence la méthode de la touche.

Lorsque la quantité de chlorure de potassium est obtenue, on n'a plus qu'à calculer la quantité correspondante de chlorate de potasse, sachant que 100 gr. de chlorate de potasse équivalent à 61 gr. 14 de chlorure de potassium.

Pour doser le chlorate de potasse dans les pastilles, on opère sur une dizaine de pastilles, qu'on pulvérise, et qu'on traite comme ci-dessus. Le résultat obtenu doit correspondre au dixième du poids des pastilles, puisque, d'après le Codex, chaque pastille de chlorate de potasse doit peser 1 gr. et contenir 10 centigr. de sel. D'après les essais de M. Daclin, il y a un certain nombre de fabricants dont les pastilles ne contiennent pas la quantité de chlorate qu'elles devraient contenir.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Emploi du carbonate d'ammoniaque dans l'analyse des eaux. — M. A. ROSSING (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1897, p. 359). — Des recherches que l'auteur a effectuées sur l'action du carbonate d'ammoniaque, de l'eau chargée d'acide carbo-

nique et du carbonate de soude, sur le résidu fixe au rouge d'une eau, il ressort :

Parmi les principes constituants d'une eau, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le sulfate de soude ne subissent aucune perte en poids par l'évaporation avec une solution de carbonate d'ammoniaque à 10 p. 100, ni par le chauffage au rouge qui suit. Par contre, la perte au rouge qui a lieu par traitement analogue du sulfate de calcium et du sulfate de magnésium est considérable, par suite de la volatilité de l'acide sulfurique dans ces conditions. En réalité, la perte en poids au rouge est un peu atténuée par l'emploi du carbonate d'ammoniaque. On n'obtient des résultats constants qu'en humectant le résidu fixe au rouge avec de l'eau distillée chargée d'acide carbonique, évaporant et calcinant à nouveau, très doucement.

Pour les eaux contenant du chlorure de magnésium, on obtient, d'après le procédé de Mohr, des chiffres constants en additionnant l'eau d'une quantité exactement pesée de carbonate de soude, et en calcinant le résidu à température aussi basse que possible. Cependant, il est préférable, en présence de chlorure de magnésium, d'ajouter une quantité déterminée de sulfate de potasse : il en résulte du chlorure de potassium et un sulfate double de potasse et de magnésie.

Les recherches que l'auteur, après Frésénius, a effectuées sur les eaux évaporées après addition d'acide sulfurique dilué, puis chauffage du résidu avec du carbonate d'ammoniaque solide, montrent que l'on obtient un poids très souvent constant pour le résidu au rouge. La formation de carbonates basiques difficicilement solubles dans l'eau a été observée dans ce procédé.

C. F.

Emploi de l'acétylène comme réactif quantitatif. — M. H. G. LODERBAUM (*Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft*, 1897, 902). — *Dosage du cuivre.* — Le sel à analyser est dissous dans 100 ou 200 fois son poids d'eau ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et on chauffe quelque temps au bain-marie ; puis, dans le liquide bleu foncé, on fait passer un courant d'acétylène jusqu'à saturation. La précipitation est complète à froid ; à chaud, elle est plus rapide et le précipité floconneux, tandis qu'à froid, il se forme sur les parois du vase un dépôt presque solide. Dans un vase fermé, le précipité se conserve très longtemps sans décomposition ; en vase ouvert, une partie du précipité repasse en solution, et cela tant que la liqueur est ammoniacale. L'acétylure est filtré, lavé, puis mis à digérer une demi-heure

*

avec de l'acide nitrique dilué et chaud. Il reste un résidu charbonneux que l'on sépare par filtration et on évapore le filtrat à sec. Au rouge, le résidu de l'évaporation se transforme en oxyde de cuivre que l'on pèse. Les résultats sont exacts.

La présence des alcalis n'influe pas sur la précipitation. La présence de beaucoup de sels ammoniacaux est au contraire un obstacle à cette précipitation. L'acide du sel primitif peut être facilement déterminé dans le filtratum de l'acétylure précipité.

La méthode par l'acétylène possède, sur la précipitation par H^2S, cet avantage que le précipité se laisse facilement laver et sans précautions particulières; il n'y a pas ici à craindre l'oxydation spontanée du sulfure. De plus, l'odeur de l'acétylène pur est plutôt agréable qu'incommode, et les manipulations, en conséquence, ne demandent pas les mêmes précautions que l'emploi de l'acide sulfhydrique.

Séparation du zinc et du cuivre. — Beaucoup de métaux ne sont pas précipités par l'acétylène; l'hydrate de zinc étant soluble dans l'ammoniaque, s'il s'en trouve une assez grande quantité, la précipitation du cuivre par l'acétylène est ralentie, voire même arrêtée. En ajoutant de l'acide sulfureux, on remédie à cet inconvénient. L'analyse est ensuite effectuée de la façon énoncée plus haut. Le zinc peut être dosé par la méthode pondérale ou volumétrique dans le filtratum. Il n'en est pas entraîné traces dans le précipité de cuivre.

L'auteur poursuit ses recherches pour employer l'acétylène comme précipitant des métaux.

C. F.

Dosage du phosphore insoluble dans les minerais de fer. — MM. Charles T. MIXER et Howard W. DUBOIS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.* 1897, p. 614). — Le phosphore insoluble est celui que l'on ne peut extraire, par ébullition, avec HCl (D = 1.10). Même après une ébullition prolongée, même après une porphyrisation soignée, la quantité de phosphore dissous n'augmente que très peu.

Dans la pratique ordinaire, pour doser le phosphore existant sous cette forme, on fond le résidu siliceux insoluble avec du carbonate de sodium dans un creuset de platine.

Cette méthode est assez longue; les auteurs ont donc cherché une méthode permettant de doser rapidement le phosphore total, ou le phosphore insoluble des minerais.

Le principe de leur méthode est que la calcination du résidu

insoluble, ou même du minerai, rend soluble dans HCl le phosphore qui y existait sous la modification insoluble.

Mode opératoire. — On dissout 1 gr. 5 de minerai dans un vase conique avec 25 cc. d'HCl (D = 1.10). La dissolution terminée, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, afin de chasser l'excès d'acide. On dilue ensuite et on filtre. Le filtre contenant le résidu insoluble est introduit dans un creuset de platine et calciné au rouge sombre pendant quelques minutes.

Le produit calciné est alors passé dans un vase conique, additionné d'un peu d'eau, de quelques gouttes d'HCl ou AzO^3H, et la solution est portée à l'ébullition pendant quelques minutes. On filtre alors dans le vase contenant déjà le phosphore soluble ; on neutralise par l'ammoniaque et on précipite sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Récemment, M. Lychenheim et M. Norris ont appliqué cette même méthode au dosage du phosphore dans la houille et dans le coke. Comme dans le cas précédent, la fusion est remplacée par une simple calcination.

Cette méthode a déjà été expérimentée pendant plus d'une année et a donné d'excellents résultats. P. T.

Réactions colorées de l'acide nitrique et de l'acide chlorique. — M. E. C. WOODRUFF (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 156). — L'auteur étudie les diverses colorations qui se produisent lorsqu'on mélange une solution contenant des iodates, bromates, nitrates, chlorates (en particulier ces deux derniers) avec une dissolution de matières organiques, telles que phénols, crésols, naphtols, alizarine, amines, etc., dans SO^4H^2 concentré.

La méthode générale est la suivante : environ 1 cc. de la solution type, généralement constituée par une dissolution de 2 gr. du corps aromatique dans 100 cc. de SO^4H^2 concentré, est placé dans un tube à essai et additionné d'une goutte de la solution de nitrate, chlorate, iodate, etc.

On agite; on laisse refroidir et on note la coloration. On ajoute ensuite lentement un léger excès d'une solution concentrée de potasse caustique ou d'ammoniaque; on laisse reposer et on ajoute assez d'eau pour redissoudre le précipité qui a pu se former.

On note la coloration avant et après neutralisation et après dilution. Généralement la dilution n'affaiblit pas la coloration.

L'auteur a choisi, comme types, certaines substances contenant des groupes hydroxylés ou amidés ou les deux : phénol, pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, acide pyrogallique, cré-

sol, orcine, acide salicylique, acide gallique, naphtol-α alizarine, aniline, diméthylaniline, acétanilide, diphénylamine, orthotoluidine, paratoluidine, diamidophénol, *p.*-amido-*m.*-crésol ou métol, naphtylamine-α.

L'auteur a condensé dans 5 tableaux les réactions diverses de ces solutions types sur les nitrates, chlorates, bromates, etc.

En général, l'acide chlorique donne des colorations plus foncées que celles produites par AzO^3H. Dans presque tous les cas, la coloration qu'il développe est assez sombre pour masquer complètement celle due à AzO^3H.

L'auteur propose deux méthodes pour déceler AzO^3H en présence de chlorates :

1° On acidifie avec SO^4H^2; on ajoute un peu d'H Cl; on fait bouillir jusqu'à ce que l'addition d'une goutte d'H Cl en présence du liquide bouillant ne donne plus aucune coloration jaune.

L'essai au phénol décèlera maintenant facilement la présence de AzO^3H. Pour cela, dans un tube à essai, on introduit 1 cc. de SO^4H^2 concentré, sur lequel on fait couler environ 1/2 cc. d'une solution aqueuse concentrée de phénol. On fait couler une goutte de la solution à essayer; il se produit généralement immédiatement un anneau brun foncé. On laisse reposer quelque temps, puis on agite le tout et on neutralise. La solution se colore fortement en jaune-verdâtre, s'il y a un peu de nitrate.

2° On évapore soigneusement à siccité; on ajoute de l'eau froide en quantité insuffisante pour redissoudre tout le chlorate; on dilue et on essaie à la diméthylaniline. P. T.

Dosage de l'arsenic dans le cuivre et dans les solutions cuivriques. — M. Titus Ulke (*Eng. Min. Journ.*, 1897, p. 454). — 10 gr. environ de l'échantillon sont traités par un mélange à parties égales d'HCl concentré et d'une solution saturée de perchlorure de fer. On distille à plusieurs reprises. Tout l'arsenic est entraîné dans le distillat incolore, sous forme de chlorure d'arsenic, et peut être dosé, soit par titrage à l'aide d'une solution d'iode, soit sous forme de sulfure d'arsenic. P. T.

Une nouvelle réaction du tétrachlorure de carbone. — M. SCHMITZ-DUMONT (*Chemiker Zeit.*, 1897, p. 511). — M. Schmitz-Dumont a observé que, lorqu'on mélange du tétrachlorure de carbone et de la phénylhydrazine à la température ordinaire, il se sépare des aiguilles brillantes et soyeuses. Si l'on chauffe le mélange, on obtient de petites feuilles brillantes comme

la nacre de perles, très solubles dans l'eau, et dégageant de l'azote sous forme de petites bulles. Ces deux formes cristallines sont, au fond, identiques et formées par du chlorhydrate de phénylhydrazine basique,

$$(C^6H^5 Az H. Az H^2)^2 HCl.$$

L'éther, l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme, etc., agissent sur les cristaux avec séparation de phénylhydrazine. Le chlorhydrate est déjà très volatil à + 100 degrés ; il devient brun, si on le chauffe à 195 degrés, et subit une complète décomposition, sans fusion préalable. C. F.

Dosage du cuivre et du nickel dans les mattes. — M. Titus Ulke (*Eng. Min. Journ.*, 1897, p. 164). — L'échantillon est dissous dans un mélange de SO^4H^2 et d'HCl, avec addition ultérieure d'un peu d'AzO^3H. On évapore à siccité et on redissout dans l'eau. Le cuivre est dosé par électrolyse avec un courant de 1/4 d'ampère.

Pour le dosage du nickel, le fer est séparé au préalable par des précipitations répétées par $Az H^3$, et le nickel est précipité de la solution, fortement ammoniacale, à une température de 70 degrés par un courant de 2 ampères. P. T.

Nouvelle réaction de l'acide urique.— M. E. Riegler (*Wien. medical. Blatt*, 1897, p. 431). — Cette réaction est basée sur la propriété que possède la para-diazonitraniline de provoquer certaines réactions. Pour préparer le réactif, 0 gr. 5 de para-nitraniline sont dissous dans 10 cc. d'eau et 15 gouttes d'acide sulfurique que l'on chauffe dans un ballon de 150 cc. On ajoute ensuite 20 cc. d'eau ; on agite, et on refroidit le ballon. Il se forme une bouillie cristalline, à laquelle on ajoute 10 cc. d'une solution de nitrite de soude à 2.5 p. 100. Après un quart d'heure d'agitations fréquentes, on ajoute encore 60 cc. d'eau, puis on filtre.

Pour rechercher maintenant l'acide urique à l'aide de ce réactif, 10 cc. de liquide sont placés dans un verre avec 10 gouttes de réactif. On agite ; puis on verse 10 gouttes de soude à 10 p. 100 sans mélanger ; au bout de quelques minutes, la liqueur, tout d'abord jaune rougeâtre, prend une coloration bleue ou verte, qui, si l'on agite, disparaît pour faire place à une coloration rouge jaune. Un excès de $S O^4 H^2$ concentré décolore la solution et précipite une substance jaune, soluble dans la soude en la colorant en jaune rouge. La réaction marche très bien.

Pour reconnaître les urates et l'acide urique à l'état solide, on

en prend quelques petits fragments dans une capsule de porcelaine; on verse dessus 2 ou 3 gouttes de diazonitraniline, puis, immédiatement, autant de soude à 10 p. 100. Tout d'abord, il apparaît une coloration jaune rougeâtre, et, après quelques minutes, des stries et des taches bleues; si l'on agite, la coloration devient uniformément verte, et, finalement, rouge jaune.

La caractérisation de l'acide urique dans l'urine est un peu troublée, car le réactif colore en rouge intense d'autres corps qui s'y rencontrent, tels que : acide hippurique, xanthine, leucine et indican. Mais ces corps ne donnent pas naissance à une coloration bleue ou verte analogue à celle précédemment mentionnée.

Les albuminoïdes se colorent également en rouge intense par ce réactif et la lessive de soude. C. F.

La pyridine comme réactif du sang. — M. DONOGANY (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1897, p. 473). — Pour reconnaître la présence du sang dans les liquides suivants : urine, excréments, humeurs et vomissements, l'auteur utilise la propriété que possède la pyridine de réagir sur la matière chromogène du sang pour donner naissance à une coloration. Voici comment il recommande d'opérer :

Urine. — 10 cc. d'urine et 1 cc. de sulfhydrate d'ammoniaque renfermant de la pyridine en dissolution sont mélangés. S'il y a du sang, on remarque une coloration rouge orangé plus ou moins intense.

Excréments, humeurs, vomissements. — On dissout la substance dans la lessive de soude à 20 p. 100; on ajoute de la pyridine et, s'il y a lieu, du sulfhydrate d'ammoniaque. La présence du sang donne une coloration rouge orangé.

Cette réaction colorée, malgré sa délicatesse, reste inférieure en sensibilité à l'examen spectroscopique.

C. F.

Falsification de l'huile de foie de morue. — M. P. TORELLI (*Boll. chimico farmaceutico*, 1897, page 417). — Pour reconnaître les falsifications de l'huile de foie de morue au moyen des huiles de poisson, on emploie les réactions suivantes :

L'acide sulfurique concentré (1 goutte dans 20 gouttes d'huile) donne, avec l'huile pure, une coloration violette, passant rapidement au rouge brun; avec l'huile de poisson, une coloration rouge brun immédiate; avec l'huile de phoque, une coloration rouge cochenille.

Le même réactif (1 volume pour 2 volumes d'huile) donne, avec

l'huile pure, après deux ou trois heures, une masse de consistance savonneuse; avec l'huile de poisson, au bout d'une heure, une masse ayant la consistance de la vaseline; avec l'huile de phoque, au bout d'une heure, une masse de consistance d'extrait mou.

La teinture de tournesol (5 à 6 gouttes pour 3 à 4 cc. d'huile) donne, avec l'huile pure, une coloration bleue qui persiste pendant une heure au moins; avec l'huile de poisson, une coloration rouge en moins d'une heure; le changement est d'autant plus rapide que la quantité d'acides gras libres est plus considérable (l'huile pure *rance* peut donner cette réaction, il faut alors essayer la solution alcoolique de rosaniline); avec l'huile de phoque, suivant que l'huile est récente ou ancienne, la coloration rouge se produit plus ou moins rapidement, mais toujours en moins d'une demi-heure.

L'acide azotique concentré (1 goutte pour 20 gouttes d'huile) donne, avec l'huile pure, une coloration rosée, devenant rouge orangé par agitation; avec l'huile de poisson, un trouble et une légère coloration rose, qui devient brune par agitation; avec l'huile de phoque, pas de réaction, coloration brune par agitation.

Pour la recherche de l'iode organique, on emploie les deux méthodes suivantes :

1° Agiter dans un tube à essai l'huile avec de l'eau et de l'alcool; s'il y a addition d'iode ou d'iodure, l'eau alcoolisée le dissoudra et la recherche sera faite dans la solution.

2° Incinérer l'huile. L'iode organique restera dans les cendres, tandis que l'iode ajouté frauduleusement sera volatilisé.

A. D.

Chimie des graisses animales. — MM. le Dr CARL AMTHOR et JULIUS ZINK (*Pharmaceutische Post*, 1897, p. 291). — La composition et les propriétés des graisses d'un grand nombre d'animaux domestiques ou sauvages sont, pour ainsi dire, totalement inconnues. MM. Amthor et J. Zink ont, récemment, publié les résultats de l'examen approfondi auquel ils ont soumis les graisses d'un certain nombre d'entre elles. Sur chaque graisse, ils ont déterminé : 1° le poids spécifique; 2° le point de fusion; 3° l'indice d'iode d'après Hübl; 4° l'indice de saponification (nombre de milligr. de KOH nécessaire à la saponification de 1 gr. de graisse ou d'acides gras); 5° nombre de Reichert (sur 2 gr. 50 de graisse); 6° l'indice d'acétyle, d'après Bénédict; 7° l'indice d'acidité (nombre de milligr. de KOH nécessaires à la neutralisation de 1 gr. de graisse).

Les résultats de ces recherches sont consignés dans les tableaux suivants :

NATURE de la GRAISSE	NOMBRE d animaux ayant fourni la graisse	PROPRIÉTÉS EXTÉRIEURES de la GRAISSE EXAMINÉE	DENSITÉ à 15 DEGRÉS	POINT de fusion
Elan de Norvège.	1	Solide, blanche, plus ferme que le suif.	0.9625 * 0.9584	49—52* 53—55
Cerf.	2	Solide, blanche légèrement, jaunâtre, plus ferme que le suif de bœuf.	0.9639 0.9668	51—52 50—52
Daim.	4	Très solide comme celle de cerf, plus blanche que celle des autres animaux, ressemblant au suif.	0.9615 0.9524	52—53 50—53
Chamois	Plusieurs animaux.	Jaune-grisâtre, très solide, sentant un peu le bouc.	0.9697 0.9546	—
Chevreuil.	6	Faiblement jaunâtre, la plus solide de toutes les graisses examinées, (presque autant que le spermacéti).	0.9659 0.9622	52—54 62—64 Les acides gras commencent à fondre à 52 degrés mais ne deviennent limpides qu'à 62-64 degrés.
Sanglier (fort sanglier mâle).	1	Beaucoup plus douce et onctueuse que celle du porc domestique, jaune-grisâtre clair, siccative ; étendue sur le verre elle durcit en 8 jours, et en 15 jours forme une pellicule que l'on peut enlever ; se différencie ainsi de la graisse de porc.	0.9424 0.9333	40—44 39—40
Chien.	1 chien de garde (jaune). 1 chien ratier noir	Très douce et onctueuse, granulée, se sépare après quelques jours en une partie liquide et une solide, qui après quelques temps se réunissent à nouveau pour former une masse solide.	0.9230 0.9229 — 0.9248 0.9309	39—40 37—40 — 39—40 39—41
Renard.	2	Onctueuse, granulée, blanche tirant sur le rougâtre.	0.9412 0.9492	35—40 41—43
Blaireau	1	Jaune-citron clair, très douce, se sépare à la longue en une partie solide et une liquide. Une graisse vieille d'environ 10 ans a donné les chiffres ci-contre.	0.9226 0.9230 — 0.9331 0.9457	30—35 34—36 — 35—38 35—37
Chat domestique.	1	Douce, granulée, blanche tirant sur le jaune grisâtre.	0.9304 0.9251	39—40 40—41
Chat sauvage.	1	Jaune-gris sale, granulée, un peu plus ferme que le saindoux, analogue à celle du chat domestique.	0.9304 0.9366	37—38 40—41
Martre.	3	Jaune-brunâtre, assez douce.	0.9345 —	33—40 39—43

* Le nombre supérieur se rapporte à la graisse, le nombre inférieur aux acides gras.

POINT de solidification	INDICE d'iode	INDICE de saponification	NOMBRE de Reichert	INDICE d'acétyle	REMARQUES
37—38 * 48—50	35.0* 31.9	195.1* 201.4	0.78	16.2	Acidité de la graisse fraîche. 0.87 — — âgée de 2 ans.................. 3.30
39—40 46—48	25.7 23.6	199.9 201.3	1.66	16.4	Acidité de la graisse fraîche 3.5. Au bout de 1 an : 5.9. Une graisse de 28 ans dosait : acidité 64.7, indice d'acétyle 40.1. Nombre de Reichert 8.0.
40 47—48	26.4 28.2	195.6 201.4	1.70	18.4	Acidité de la graisse fraîche.. 2.9 — — âgée de 1 an..................... 5.3
42—43 51—52	25. 24.4	203.3 206.5	1.80	7.5	Indice d'acidité de la graisse fraîche.................. 3.2
39—41 49—50	32.1 28.9	199.0 200.5 Indice de Hehner 95.8	0.99	12.0	Indice d'acidité de la graisse fraîche 1.74 ; après quelques mois 3.3.
22—23 32.5—33.5	76.6 81.2	195.1 203.6	0.68	29.3	La pellicule de graisse desséchée possède un indice d'iode de 40.2. Après 50 jours de séjour à l'air, indice d'iode 26.
20—21 22—25 — 34—35 35—36	58.7 58.3 — 50.2 50.1	196.4 194.4 — 198.0 200.3 Indice de Hehner 95.7—95.5	0.63 0.51	9.5 12.3	Indice d'acidité de la graisse fraîche............ 2.18 et 1.4 Indice d'acidité de la graisse après 2 ans. 3.0 Composition élémentaire indiquée par l'analyse 76.63 C. 12.05 H. 11.32 O.
24—26 36—37	75.3—84.0 65.4	191.7 205.0	1.3	43.1	Indice d'acidité de la graisse fraîche 5.9 ; après 2 ans 15.9.
17—19 28—30 — 16—18 30—31	71.3 73.0 — 75.1 61.9	193.1 193.7 Indice de Hehner 96.0 — 202.3 207.1	0.36 — 0.81	13.1 — 32.6	Indice d'acidité de la graisse fraîche.................. 5.3 Indice d'acidité de la graisse âgée de 1 an 1/2.......... 7.2 Indice d'acidité............ 4.5
24—26 35—36	54.5 54.8	190.7 Indice de Hehner 96.0	0.9	10.0	Composition élémentaire : 75.56 C, 11.90 H et 11.44 O. — Indice d'acidité de la graisse fraîche 2.3, au bout de 1 an 25.6.
26—27 36—37	57.8 58.8	199.9 203.8	2.5	19.5	Indice d'acidité de la graisse fraîche.................... 9.3
24—27 35—37	70.2 53.0	204.0 Indice de Hehner 93.0	1.1	—	Indice d'acidité de la graisse fraîche 11.9 et 13.4.

* Le nombre supérieur se rapporte à la graisse, le nombre inférieur aux acides gras.

NATURE de la GRAISSE	NOMBRE d'animaux ayant fourni la graisse	PROPRIÉTÉS EXTÉRIEURES de la GRAISSE EXAMINÉE	DENSITÉ à 15 DEGRÉS	POINT de fusion
Putois.	1	Complètement liquide, jaune sale, fluorescence verdâtre.	— —	— 34—40
Lièvre.	Grand nombre	Variant du blanc pâle au jaune-orange, très douce, se sépare par le repos en une huile jaune épaisse et dépôt dense, blanc. Fraîche, elle a une odeur désagréable de rance, qui s'accentue par le vieillissement et le chauffage. A la lumière perd sa coloration.	0.9288—0.9397 0.9361	35—40 44—47
Lapin de garenne.	Grand nombre	Jaune sale. Par le repos elle laisse se séparer une huile.	0.9345—0.9435 0.9426	35—38 39—41
Lapin domestique (petite race ordinaire).	1	Assez ferme, granulée, blanche légèrement rougeâtre, perdant plus tard complètement sa coloration.	0.9342 0.9264	40—42 44—46
Oie domestique.	2	Graisse de la poitrine jaune-pâle, granulée, assez douce. La graisse du ventre est un peu plus douce.	0.9274 0.9257	32—34 38—40
Oie sauvage.	1	Matière huileuse jaune foncé.	— —	— 34—40
Oie sauvage (tenue depuis 2 ans en captivité).	1	Huile orangée-jaune, donnant au bout de peu de temps un sédiment blanc cristallin.	0.9158 0.9251	— 36—38
Canard domestique.	1	Jaune clair, granulée, très douce.	— —	36—39 —
Canard sauvage.	Plusieurs	Matière huileuse, jaune orangée.	—	— 36—40
Poule domestique.	4 de race italienne	Jaune-citron clair, granulée, très douce.	0.9241 — 0.9283	33—40 — 38—40
Dinde.	1	Huile jaune-clair, avec une petite quantité de sédiment blanc cristallin.	0.9220 0.9383	— 38—39
Coq de bruyères.	Plus de 100	Jaune clair, absolument liquide, donnant après repos un peu de sédiment cristallin.	0.9296 0.9374	— 30—33
Pigeon demestique.	1	Jaune-gris clair, semi-fluide.	—	— 38—39
Etourneau.	1	Jaune-brunâtre, semi-fluide.	—	30—35 38—39

POINT de solidification	INDICE d'iode	INDICE de saponification	NOMBRE de Reichert	INDICE d'acétyle	REMARQUES
— 26—27	62.8 60.6	—	—	—	— —
17—23 36—40	81.1—119.1 88.4— 97.9	198.3—205.8 209.0 Indice de Hehner 95.2	0.74-2.4	34.8	Indice d'acidité de la graisse fraîche 13.9—3.6 Au bout de 6 mois : 8.0. Sur plaque de verre, vernis au bout de 12 jours. Au bout de 38 jours de dessiccation, indice d'iode 19.4.
17—22 35—36	96.9—102.8 101.1	198.3—200.3 209.5	0.7	41.7	Indice d'acidité à l'état frais 4.7 à 7.9. — plaque de verre, vernis consistant en 7 jours et solide en 13 jours. Graisse siccative, ce qui la différencie de la graisse du lapin domestique. Après dessiccation de 50 jours, indice d'iode 26.0.
22—24 37—39	69.6 64.4	202.6 218.1	2.8	31.0	Indice d'acidité de la graisse fraîche 6.2.
18—20 31—32	64.7 65.3	193.1 202.4	0.98	27.0	Indice d'acidité de la graisse fraîche 0.59, indice d'iode de la graisse du ventre 70.5, acétyle-indice 27.0. Les chiffres oscillent suivant les parties du corps et le régime nutritif.
— 33—34	99.6 —	—	—	—	— —
18—20 32	67.0 64.1	196.0 196.4	0.59	41.6	Indice d'acidité de la graisse fraîche 0.86.
22—24 —	58.5 —	—	—	—	L'indice d'iode était 3.1 pour une graisse âgée de 10 ans.
15—20 30—31	84.6 —	198.5 —	1.3	—	Indice d'acidité de la graisse fraîche 1.5.
21—27 — 32—34	66.2—65.3 77.2—58.0 — 64.6	193.5 — 200.8	1.0	45.2	Indice d'acidité de la graisse fraîche 1.2.
— 31—33	81.15 70.7	200.5 210.1	2.2	—	Indice d'acidité 4.0.
— 25—28	121.1 120.0	201.6 199.3	2.1	45.3	Indice d'acidité 5.9. Dessiccation sur plaque de verre sensible au bout de 14 jours. Au bout de 95 jours, indice d'iode 29.7. Cette graisse est lentement siccative.
— 33—34	82.1 —	—	—	—	— —
15—18 30—31	83.7 79.4	209.2 —	—	—	— —

Analyse du blanc de baleine. — M. L. F. KEBLER (*Amer. Journ. of pharm.*, 1896-1897, p. 7 et 104). — Les caractères organoleptiques du blanc de baleine sont les suivants : il se présente sous forme d'une masse blanche, translucide, à structure cristalline et foliacée, à toucher quelquefois onctueux, et possède une réaction neutre à l'état frais; il est soluble dans le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool bouillant et les huiles fixes et volatiles. Le meilleur moyen, d'après l'auteur, d'identifier et de vérifier la pureté du blanc de baleine est de déterminer le poids spécifique à 15 degrés, le point de fusion, l'acidité et l'indice de saponification.

D'après l'auteur, le point de fusion du blanc de baleine varie de 42 à 47 degrés, pendant que celui de la cétine varie de 48 degrés 9 à 55 degrés 5.

Le poids spécifique s'élève de 0.905 à 0.945 à 15 degrés.

L'indice de saponification varie de 125.8 à 134.6, pendant que l'acidité varie suivant l'âge de l'échantillon.

Le poids spécifique est déterminé par flottement du blanc de baleine, fondu en petites gouttes plates, dans un liquide de densité connue (alcool dilué).

Pour empêcher le blanc de baleine de devenir cristallin, après fusion au bain-marie, on le fait tomber goutte à goutte sur une plaque humectée, à une température de 20 degrés; le refroidissement est alors assez rapide pour empêcher toute cristallisation. Le blanc de baleine, à l'état normal, est cristallin ; c'est pourquoi la densité obtenue par cette méthode est un peu trop élevée, et l'auteur pense que la densité du blanc de baleine normal ne doit pas s'éloigner beaucoup de 0.900 à 0.890 à 15 degrés. L'auteur recommande que le poids spécifique soit pris à la température de l'eau bouillante. Les résultats par ce procédé sont uniformes et concordants.

Pour cela, on verse le blanc de baleine fondu, dans un pycnomètre chauffé; on ferme ce dernier, et on introduit le flacon immédiatement dans l'eau bouillante, à une profondeur telle que, seul, le col émerge de l'eau. On maintient dans l'eau bouillante pendant une heure ; on enlève le pycnomètre ; on essuie ; on laisse refroidir, et on pèse.

L'auteur donne la composition de 12 sortes commerciales de blanc de baleine :

	minimum	maximum
Point de fusion	43	45
— de congélation	42	44.5
Acidité.	0.09	0.47
Indice de saponification	124.8	136.31
Densité à 98 ou 99 degrés. . . .	0.8082	0.8160
— à 15 degrés (dans l'alcool).	0.8960	0.9103
— — (par flottement).	0.9381	0.9510

P. T.

Le Gérant : C. CRINON.

10662. — Paris. Impr. Ed. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Procédé de dosage de la glycérine dans les vins, par entraînement au moyen de la vapeur d'eau ;

Par MM. F. BORDAS et Sig. de RACZKOWSKI.

Les procédés actuellement connus pour le dosage de la glycérine nécessitent des manipulations longues et très délicates.

Celui-ci est d'une application fort simple, il s'effectue en trois ou quatre heures au plus, pendant lesquelles une simple surveillance suffit ; la quantité de vin sur laquelle porte le dosage est de 25 à 50 cc.

Nous avons exposé précédemment (1) le principe sur lequel repose le procédé.

Pour l'appliquer au dosage de la glycérine dans le vin, il faut d'abord isoler celle-ci. Pour cela, on introduit le liquide neutralisé dans un ballon à fond rond d'environ 300 cc., *dont le col est très court,* plongeant le plus profondément possible dans une solution saturée de chlorure de sodium, chauffée progressivement jusqu'à 110 degrés. Ce ballon est muni de deux tubes : l'un, servant de dégagement, émergeant aussi peu que possible au-dessus du bouchon, est relié à deux flacons récepteurs ; l'autre, effilé, qui pénètre presque jusqu'au fond du ballon, est destiné à amener un courant de vapeur d'eau. Un appel d'air, produit par une trompe à vide, détermine l'entraînement rapide des produits volatils et de l'eau. Lorsque, la température du bain-marie ayant atteint 110 degrés, la distillation cesse complètement, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui détermine l'entraînement de la glycérine.

La température du bain-marie étant à 110 *degrés,* le courant de vapeur d'eau, prolongé pendant trois heures environ, suffit pour entraîner complètement la glycérine.

Une petite quantité de glycérine est entraînée au delà du premier flacon récepteur par suite de l'élévation de température produite par le passage de la vapeur d'eau, mais la petite portion qui passe dans le second flacon y est complètement retenue, tandis que l'alcool est totalement chassé.

Un réfrigérant, placé après les flacons récepteurs, a pour effet de condenser la vapeur qui viendrait produire une tension dans l'appareil.

Si le vin est très sucré, la glycérine n'est pas complètement

(1) *Annales de chimie analytique,* 1897, p. 26.

entraînée, parce que le résidu sirupeux ne se laisse qu'imparfaitement pénétrer par la vapeur d'eau.

L'appareil se compose d'un ballon générateur de vapeur d'eau, d'une contenance de 1 litre 1/2 ; d'un ballon à fond rond, d'environ 300 cc., dans lequel est introduit le vin. Ce ballon est placé dans un bain salé et muni d'un bouchon percé de deux trous donnant passage, l'un au tube d'arrivée de vapeur, qui plonge au fond du ballon, et l'autre par lequel les vapeurs se rendent dans les deux flacons récepteurs de glycérine. Ceux-ci sont d'une capacité de 250 cc. environ. A la suite des flacons récepteurs, les vapeurs traversent un serpentin, puis s'écoulent, condensées, dans un flacon à trois tubulures d'une capacité de 1 litre 1/2 environ. L'une des tubulures donne accès au tube du réfrigérant, la 2e est munie d'un manomètre et la 3e communique avec une trompe permettant de faire le vide. Le flacon tubulé porte également un robinet à la partie inférieure permettant d'en faire la vidange.

Mode opératoire. — 25 cc. de vin sont introduits dans le ballon et neutralisés par la potasse ; puis, le robinet amenant la vapeur étant fermé, le bain-marie salé chauffé progressivement à 110 degrés, on chasse le liquide du ballon en produisant un appel d'air au moyen d'une trompe à vide. Cette opération est terminée au bout d'une demi-heure environ ; on s'en aperçoit, d'ailleurs, facilement en constatant que le tube reliant le ballon aux flacons récepteurs est complètement refroidi.

Pendant ce temps, on a chauffé l'eau du ballon producteur de vapeur, jusqu'à ce que le liquide soit entré en ébullition.

On fait arriver la vapeur avec modération, car c'est le contact et non la quantité de la vapeur d'eau qui favorise l'entraînement de la glycérine. On prolonge le passage de la vapeur pendant trois heures, délai suffisant pour que la glycérine soit entièrement entraînée.

On cesse alors de faire passer le courant de vapeur d'eau, mais on continue à faire le vide jusqu'à ce que le tube de dégagement soit complètement refroidi, ce qui demande environ un quart d'heure.

Après avoir fait rentrer l'air dans l'appareil, on complète à 200 cc. le liquide des deux flacons récepteurs, et c'est sur la solution ainsi obtenue que l'on dose la glycérine.

Remarque. — Il peut y avoir avantage à opérer sur 50 cc. de vin lorsqu'on suppose que celui-ci ne contient qu'une faible quantité de glycérine. Dans ce cas, il faut prolonger le passage du courant de vapeur d'eau pendant trois heures à trois heures et demie, et compléter à 500 cc. le volume des liquides des deux flacons récepteurs.

Dosage colorimétrique de la glycérine. — On verse dans quatre tubes à essais 5 cc. de la solution aqueuse de glycérine et *exactement* 2 cc. 5 d'acide sulfurique concentré pur; puis respectivement dans chacun de ces tubes, au moyen d'une burette graduée au 1/10 de cc., 0 cc. 5, 1 cc., 1 cc. 5 et 2 cc. de la solution titrée de bichromate de potasse à 24 gr. par litre. On porte à l'ébullition les liquides des quatre tubes, puis on observe les quatre teintes obtenues.

Parmi ces tubes s'en trouve un présentant une teinte vert jaunâtre. On recommence alors l'essai en fractionnant en dixièmes de cc. au-dessus et au-dessous de la quantité de bichromate qui a été nécessaire pour produire cette teinte.

On choisit, dans la série ainsi obtenue, le tube qui précède immédiatement celui dont le liquide est vert légèrement jaunâtre.

Comme 1 cc. de la solution de bichromate de potasse à 24 gr. par litre correspond à 0.0025 de glycérine, et comme on opère sur 5 cc. de solution glycérinée, 1 cc. de cette solution chromique correspond à 0.5 p. 1,000, c'est-à-dire 5 p. 1,000, puisque la quantité réelle de glycérine se trouve diluée au 1/10. En multipliant par 5 le nombre de cc. de solution de bichromate versés dans le tube choisi, on obtient la quantité de glycérine contenue dans un litre de vin.

Dans le cas où un doute planerait sur le choix à faire entre deux tubes, on prendrait la moyenne des quantités de glycérine correspondant à chacun de ces tubes.

On objectera peut-être qu'une différence de 0 cc. 1 de la solution de bichromate occasionne un écart de 0.5 p. 1,000 en glycérine par litre. On peut répondre à cela que les teintes sont suffisamment appréciables pour qu'il n'y ait pas d'hésitation possible entre celle que l'on doit choisir. D'autre part, cet écart, quoique peu probable pour celui qui possédera la pratique de ce dosage, n'est pas assez important pour qu'il soit inquiétant, la quantité de glycérine que l'on trouve étant suffisamment approchée.

Note sur l'analyse des bronzes et laitons;

Par M. Fernand FAFET.

Ayant eu à effectuer d'assez nombreuses déterminations de cuivre et de zinc dans les laitons, nous avons pensé pouvoir titrer les solutions ammoniacales des deux métaux par le cyanure de potassium, puis par le sulfure de sodium. Afin de vérifier l'exactitude de la méthode, nous avons fait quelques essais qu'il nous paraît intéressant de rapporter.

Frésénius ayant signalé que le titrage du cuivre par le cyanure de potassium est influencé par les sels ammoniacaux (*Analyse quantitative*, Documents analytiques, page 1276), nous avons pensé qu'en opérant en présence d'un excès d'ammoniaque en quantité égale dans chaque essai, on obtiendrait des résultats plus satisfaisants. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus en ajoutant 5 cc. d'AzH^3 à 5, 10, 15, 20 et 25 cc. d'une solution de cuivre étendue d'eau pour faire 50 cc. dans chaque essai et en versant la solution de cyanure de potassium jusqu'à disparition de la coloration bleue :

Solution cuivrique.	AzH^3	Solution de cyanure.	Cuivre employé.	Cuivre trouvé.
5 cc.	5 cc.	5 cc. 1	0gr.008	0.0082
10 —	—	10 — 0	0 016	0.016
15 —	—	14 — 5	0 024	0.0232
20 —	—	19 — 4	0 032	0.0310
25 —	—	24 — 0	0 040	0.0384

Les poids de cuivre ont été trouvés en prenant le deuxième essai comme base.

Une autre série d'essais, faits en vue d'étudier l'influence du zinc sur le titrage du cuivre, a donné les résultats suivants :

Solution cuivrique.	Solution de zinc.	AzH^3	Solution de cyanure.
10 cc.	5 cc.	5 cc.	14.7
—	10 —	—	17.0
—	15 —	—	20.5
—	20 —	—	25.1
—	25 —	—	26.3

On voit que la présence du zinc influence les résultats et que le titrage du cuivre par le cyanure de potassium n'est pas possible dans ce cas.

Pour rechercher si le zinc peut être titré exactement par le sulfure de sodium dans une solution ammoniacale de cuivre décolorée par le cyanure de potassium, nous avons ajouté à 10 cc. de solution cuivrique ammoniacale des quantités connues de solution de zinc ammoniacale, et versé le cyanure de potassium jusqu'à décoloration, puis nous avons titré le zinc dans la même solution avec la solution titrée de sulfure de sodium.

Voici les résultats obtenus :

Solution cuivrique ammoniacale.	Solution de zinc ammoniacale.	AzH^3	Cyanure	Sulfure de sodium.
0 cc.	10 cc.	5 cc.	»	10.9
10 —	10 —	0 —	17.9	10.5
10 —	10 —	10 —	23.1	10.3
10 —	5 —	0 —	14.7	5.0

Ces résultats montrent que le titrage du zinc ne peut être obtenu exactement dans ces conditions.

La méthode que nous avions en vue n'étant pas applicable, nous avons eu recours au procédé que M. Ferdinand Jean a publié dans son travail sur l'analyse des galènes impures pour le titrage du cuivre et du zinc (*Revue de chimie analytique*, 1893).

Ce procédé consiste à titrer la solution ammoniacale des deux métaux par la solution de sulfure de sodium, à acidifier la solution par l'acide chlorhydrique et à filtrer le sulfure de cuivre.

La solution filtrée est portée à l'ébullition, additionnée d'ammoniaque, puis titrée à nouveau par le sulfure de sodium. On retranche le second titre, afférent au zinc, du titre obtenu pour la précipitation des deux sulfures, et la différence est la quantité du sulfure de sodium afférent au cuivre.

Connaissant le titre de la solution de sulfure de sodium par rapport à la solution de zinc, il est facile de calculer le titre correspondant au cuivre.

A l'effet d'étudier ce procédé, nous avons déterminé le titre d'une solution de sulfure de sodium par rapport à 10 cc. d'une solution de cuivre et à 10 cc. d'une solution de zinc.

Pour 10 cc. de solution cuivrique ammoniacale, il a fallu, dans deux essais différents, 10 cc. 3 de solution de sulfure de sodium.

Pour 10 cc. de solution de zinc, il a fallu :

Dans un premier essai, 10 cc. 9, et dans un deuxième, 11 cc. de solution de sulfure de sodium.

En mélangeant 10 cc. de chaque solution, on a obtenu, dans deux essais différents, pour le titrage, 21 cc. 3 de solution de sulfure de sodium, soit, exactement, la somme des volumes de la solution de sulfure de sodium employés lors de la détermination des titres de la liqueur par rapport au cuivre et au zinc.

Dans un autre essai, on a titré les deux sulfures, puis effectué la séparation du sulfure de cuivre. Pour le titrage du zinc dans la liqueur filtrée, il a fallu 10.9 de solution de sulfure de sodium, c'est-à-dire le même titre qu'avec la solution type de zinc.

Ce procédé permet donc d'analyser très rapidement et très exactement les bronzes et les laitons.

Nota. — Pour déterminer le point final de la précipitation par le sulfure de sodium, nous avons employé le procédé préconisé par Mohr, qui consiste à placer sur un papier à filtre une goutte de la liqueur à essayer à côté d'une solution alcaline de plomb ; le point final est indiqué par l'arc brun formé à la rencontre des deux zones humides, dès que la précipitation des sulfures est complète.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer; application au dosage du nickel dans les aciers. — M. DUCRU (*Comptes rendus*, 13 septembre 1897, p. 436). — Parmi les nombreuses méthodes publiées, aucune ne donne de solution réellement satisfaisante pour la séparation rigoureuse du nickel et du cobalt d'avec de grandes quantités de fer. Une méthode rapide permettant cette séparation rigoureuse présenterait cependant un réel intérêt, maintenant que les aciers au nickel ont pris une place importante dans l'industrie.

L'auteur arrive par l'électrolyse aux mêmes résultats que par la méthode de Rothe et fait remarquer que, si l'on précipite par un excès d'ammoniaque une solution ferrique contenant du nickel, une partie de ce dernier est entraînée par l'hydrate ferrique, tandis que l'autre reste dissoute. Cette liqueur ammoniacale, tenant le précipité en suspension, soumise à l'électrolyse, laisse déposer intégralement le nickel sur la cathode. La quantité de fer qui peut être entraînée oscille entre 1 et 2 milligr. lorsque la quantité de ce dernier en présence peut atteindre 400 à 500 milligr. On peut, d'ailleurs, faire une correction en dosant le fer entraîné.

Le mode opératoire est le suivant : la solution contenant le nickel et le fer au maximum est additionnée d'un léger excès de SO^4H^2 et évaporée à sec ; on reprend par le moins d'eau possible, et on ajoute 5 à 10 gr. d'ammoniaque ; on chauffe ensuite, jusqu'à ce que la liqueur soit limpide. On transvase le tout dans le creuset de l'appareil de M. Riche, dans lequel on a placé 60 à 70 cc. d'ammoniaque.

On procède alors à l'électrolyse, en employant deux ou trois accumulateurs montés en tension et donnant un courant de 1.5 à 2.5 ampères au début.

En moins de quatre heures, le dépôt du nickel est terminé. Cette méthode a été contrôlée au moyen de solutions titrées de fer et de nickel, et peut être appliquée au dosage du cobalt.

Pour doser le *nickel* dans les *aciers*, on attaque 0 gr. 25 à 0 gr. 30 par l'eau régale dans une capsule de porcelaine ; à la fin de l'attaque, on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 et on évapore à sec ; on continue ensuite comme il vient d'être dit.

L'examen des résultats obtenus par cette méthode, sur des aciers dont la teneur en nickel variait de 1 à 50 p. 100, montre que, dans la pratique industrielle, il n'est pas nécessaire d'opérer de correction et que les teneurs approchées en nickel sont exactes à moins de 0.5 p. 100 près.

La présence de petites quantités de silicium, carbone, manganèse et phosphore n'empêche pas l'emploi de cette méthode.

L'auteur a remarqué, en outre, que le fer déposé sur la cathode se trouve à deux états différents ; le métal déposé, dissous par HCl étendu et chaud, donne une liqueur contenant des traces de fer, tandis qu'il reste un résidu noir, insoluble dans H Cl même concentré, mais soluble en ajoutant un peu d'AzO^3H ; la solution présente alors les caractères des sels ferriques.

La présence d'une très faible quantité d'acide chromique dans une solution ammoniacale de nickel empêche le dépôt électrolytique, qu'il y ait ou non du fer. X. R.

Dosage de petites quantités d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique et d'acide formique.— M. NICLOUX (*Bull. Soc. chim.*, 1897, p. 839). — L'auteur a étendu aux corps mentionnés ci-dessus la réaction qu'il a indiquée pour le dosage de l'alcool éthylique (1). Le mode opératoire est identique à celui indiqué pour l'alcool. Pour chaque essai, on emploie 5 cc. de SO^4H^2 concentré pur pour 5 cc. de solution à doser. On chauffe une minute et on attend cinq minutes.

Les titres des solutions de bichromate sont les suivants :

Alcool méthylique. — Solution à 19 gr. de bichromate par litre. — 2 cc. de cette solution correspondent à 5 cc. d'une solution à 1 cc. d'alcool par litre. — Degré d'approximation : la teneur en cc. par litre, entre 1 cc. et 0 cc. 5 d'alcool, est exprimée à 1/20e de cc. près ; au dessous, à 1/50e de cc. près.

Aldéhyde formique. — Solution à 17 gr. de bichromate par litre. — 2 cc. de cette solution correspondent à 5 cc. d'une solution à 1 gr. par litre d'aldéhyde formique. — Degré d'approximation : la teneur en gr. par litre, entre 1 gr. et 0 gr. 5 d'aldéhyde, est exprimée à 0 gr. 05 près ; au dessous, à 0 gr. 025 près.

Acide formique. — Solution de bichromate à 11 gr. par litre. — 1 cc. de cette solution correspond à 5 cc. d'une solution à 1 gr. par litre d'acide formique. — Degré d'approximation ; la teneur en gr. par litre, entre 2 gr. et 1 gr. d'acide, est exprimée à 0 gr. 1 près ; au dessous, à 0 gr. 05 près.

Ces teneurs en bichromate vérifient, à un petit excès de bichromate près, les équations d'oxydation suivantes :

$$CH^3OH + Cr^2O^7K^2 + 4\,SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + CO^2 + 6\,H^2O$$
$$3\,HCOH + 2\,Cr^2O^7K^2 + 8\,SO^4H^2 = 2\,(SO^4)^3Cr^2 + 2\,SO^4K^2 + 3\,CO^2 + 11\,H^2O$$
$$3\,HCO^2H + Cr^2O^7K^2 + 4\,SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 3\,CO^2 + 7\,H^2O$$

X. R.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 445.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Préparation de l'oxygène à froid. — M. G. GRIGGI *Boll. chimico farmceutico,* 1897, p. 353). — Le procédé de Neumann ne donne pas le rendement théorique. Un mélange de 2 parties de bioxyde de baryum et de 1 partie de bioxyde de manganèse étant traité par HCl étendu de son volume d'eau, ou mieux, suivant Bouchardat, par l'acide acétique, donne la réaction suivante :

$$MnO^2 + BaO^2 + 4(C^2H^4O^2) = (C^2H^3O^2)^2Mn + (C^2H^3O^2)^2Ba + 2H^2O + O^2$$

C'est-à-dire que 87 gr. de bioxyde de manganèse, 153 gr. de bioxyde de baryum et 240 gr. d'acide acétique doivent donner 32 gr. d'oxygène, soit environ 22 litres ; or, on obtient à peine une quinzaine de litres; cette diminution dans le rendement provient : 1° de ce que le bioxyde de baryum, avide d'eau, s'hydrate aussitôt en donnant le composé $BaO^2, 6H^2O$, facilement soluble dans l'eau froide ; l'intensité de la réaction est diminuée ; 2° les deux bioxydes, étant lourds, gagnent facilement le fond du vase, et la réaction reste superficielle ; d'où la nécessité d'agiter fréquemment le flacon, ce qui n'est pas sans danger, à cause du grand dégagement de chaleur produit par la réaction.

Tonneau conseille d'ajouter, sur le mélange d'eau et de bioxyde, une légère couche d'huile, pour éviter le développement de la mousse ; c'est une mauvaise chose, parce qu'en agitant le flacon, l'huile et l'acide acétique forment un mélange peu propre à agir sur les peroxydes. A. D.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique. — M. W. KILGORE (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 708). — On dissout 2 gr. de la substance phosphatée dans l'eau régale, en incinérant au préalable, pour détruire la matière organique si cela est nécessaire, et on complète le volume à 200 cc.

Pour les substances contenant moins de 5 p. 100 d'acide phosphorique, on prélève 40 cc. de solution ; entre 5 et 20 p. 100, 20 cc., et au dessus de 20 p. 100, on prélève 10 cc. On ajoute ensuite 5 à 10 cc. d'AzO^3H concentré. On neutralise presque avec de l'ammoniaque ; on chauffe au bain-marie à 60-65 degrés ; puis on ajoute 50 cc. de solution molybdique fraîchement filtrée pour chaque décigramme d'acide phosphorique présent, et on laisse digérer au bain-marie de dix à quinze minutes.

On décante ensuite le liquide clair sur un filtre aussi rapidement que possible ; on lave le précipité deux fois par décantation avec une solution d'AzO^3H à 60 p. 100, en employant environ 50 cc. de solution nitrique chaque fois, agitant vigoureu-

sement et laissant le précipité se déposer complètement. On lave ensuite avec une même quantité de solution de nitrate de potasse ou d'ammoniaque ou même avec de l'eau ; puis on passe le précipité sur le filtre et on lave cinq ou six fois avec de l'eau distillée en en employant 150 ou 250 cc. On introduit ensuite le filtre et son contenu dans un vase conique ; on ajoute un excès de solution alcaline titrée, quelques gouttes de phénolphtaléine ; puis on titre l'excès d'alcali avec une solution d'Az O^3 H titrée. P. T.

Recherche du nickel en présence du cobalt. — M. A. CAVALLI (*Gazz. chim. ital.*, 1897, II, p. 95). — Les sulfures de nickel et de cobalt sont dissous dans l'eau régale ; la solution est évaporée à siccité. et le résidu est repris par un peu d'eau. On ajoute à cette dernière solution quelques gouttes de solution de nitro-prussiate de soude à 1/30.

Si le liquide renferme plus de 1/800 de cobalt, on obtient immédiatement un précipité de belle couleur rose, qui va en s'accentuant; de 1/1,000 à 1/1,400 (sensibilité limite du réactif), le précipité se produit au bout d'un intervalle de cinq minutes à une heure.

Avec le nickel à 1/1,000, on obtient immédiatement un précipité blanc sale ; de 1/2,000 à 1/10,000 (limite de sensibilité du réactif), le précipité apparaît dans un temps compris entre cinq minutes et une heure.

Le précipité étant obtenu, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, qui dissout le nickel et n'agit pas sur le cobalt. Après cinq minutes, on filtre, et, dans la liqueur filtrée, la potasse donne le précipité vert pomme caractéristique du nickel. A. D.

Analyse des minerais de chrome. — M. A. G. MAC KENNA (*Proc. Eng. Soc. Western. Pa.*, 1897, p. 180). — L'échantillon desséché est fondu dans un creuset de nickel (le platine étant très facilement attaqué) avec un excès de peroxyde de sodium pendant quelques minutes. La décomposition du minerai est complète et le chromate de soude formé est dissous et dosé volumétriquement à l'aide d'une solution de sulfate ferreux. Les autres éléments du minerai sont séparés et dosés par les méthodes quantitatives ordinaires. P. T.

Analyse des minerais de chrome. — M. CLARK (*Oil and Colourman's Journ.*, 1897, p. 1666). — L'échantillon est pulvérisé soigneusement, bien mélangé, puis on en porphyrise une petite quantité au mortier d'agate. On pèse environ 2 gr. du minerai ainsi préparé et on le mélange avec 12 à 14 gr. d'un

*

mélange de soude et de magnésie obtenu de la façon suivante : On pèse environ 100 gr. de soude caustique, qu'on pulvérise grossièrement. On y ajoute 67 gr. de magnésie récemment calcinée et on pulvérise intimement le tout.

Le mélange de minerai et de mixture magnésienne est introduit dans un creuset de platine assez profond, que l'on chauffe au Bunsen pendant deux phases de quarante-cinq minutes chacune, d'abord sans le couvrir, puis muni de son couvercle. Sous l'influence du mélange iodo-magnésien, le chrome se transforme en chromate. On laisse ensuite refroidir et on traite le creuset et son contenu par l'eau dans une capsule. On lave finalement le creuset avec environ 60 cc..de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, puis on ajoute 18 gr. 445 de sulfate ferroso-ammoniacal et on agite soigneusement.

On dose alors l'excès de fer à l'aide d'une solution décinormale de bichromate de potasse.

La seule précaution à observer dans cette méthode est de ne point fondre la masse. On y arrive aisément avec les proportions indiquées plus haut et en chauffant doucement au début. P. T.

Essai du calomel. — M. L. F. KEBLER (*American Journ. of Pharm.*, 1897, p. 338). — D'après la Pharmacopée des Etats-Unis, le calomel, agité avec dix fois son poids d'eau, doit donner un liquide filtré sur lequel ni l'hydrogène sulfuré, ni le nitrate d'argent ne doivent produire de réaction. Ayant examiné un grand nombre d'échantillons de calomel, l'auteur a constaté que l'eau de chaux donne, avec tous les produits, une coloration jaune et que l'hydrogène sulfuré et l'azotate d'argent produisent toujours une réaction. Tous les calomels paraissent donc contenir du sublimé. On considère généralement le calomel, le chlorure d'argent et le sulfure de mercure comme insolubles; cependant, Comey, dans son *Dictionnaire des solubilités*, dit que le calomel et le chlorure d'argent sont presque insolubles, et que le sulfure de mercure est insoluble dans l'eau.

Kolrausch et Rose ont donné les chiffres suivants :

1 litre d'eau dissout 3 milligr. 1 de calomel à 18 degrés.
— — 1 milligr. 52 de chlorure d'argent.

La différence de solubilité des deux sels est de 1 milligr. 58; donc une solution saturée de calomel doit précipiter par l'azotate d'argent. Le sulfure de mercure étant insoluble, l'hydrogène sulfuré précipitera toujours une solution saturée de calomel. L'alcool pouvant, comme l'eau, dissoudre du calomel, il faut faire l'essai de la présence du sublimé corrosif avec la solution éthérée, le calomel étant complètement insoluble dans l'éther.

A. D.

Recherche et dosage de l'oxygène dans le gaz d'éclairage. — M. OTTO PFEIFFER (*Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1897, n° 2, d'après *Moniteur scientifique*, octobre 1897, p. 761). — *Essai qualitatif.* — On introduit 100 cc. de gaz dans une burette de Bunte (la seule qui puisse être employée dans ce cas). Au moyen d'une trompe à vide, on extrait l'eau du robinet inférieur, de telle façon qu'il n'en reste plus dans le tube capillaire (1).

On remplace l'eau extraite au moyen de la pompe par 4 cc. environ de potasse caustique parfaitement limpide; on introduit alors par l'entonnoir supérieur environ 0 gr. 2 d'acide pyrogallique, qu'on dissout dans l'entonnoir même au moyen de 2 à 3 cc. d'eau distillée exempte d'oxygène libre; on laisse écouler le mélange dans la burette, en ouvrant le robinet supérieur; on referme ce robinet, dès qu'il ne reste plus qu'une ou deux gouttes de liquide dans le tube capillaire, puis on agite avec soin, de manière à mélanger le contenu de la burette. Si le gaz est absolument exempt d'oxygène, on n'observe aucune coloration, si ce n'est peut-être une légère teinte violacée, attribuable à un peu d'air dissous dans la liqueur de potasse caustique. Si, au contraire, la liqueur renferme 1 p. 100 d'air atmosphérique, le liquide de la burette se colore immédiatement en jaune brun par suite de la formation de galloflavine; même avec 0.75 p. 100 d'air, la solution se colore au bout de cinq minutes d'agitation.

Dosage de l'oxygène. — L'intensité de la coloration obtenue dans la réaction de l'acide pyrogallique étant proportionnelle à la quantité d'oxygène, l'auteur a songé à l'utiliser pour le dosage colorimétrique de ce gaz.

Voici les données sur lesquelles sont basées ce dosage :

1° Dans les conditions opératoires ci-dessous et avec un gaz d'éclairage ne présentant pas de composition anormale, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse peut être considérée comme complète après cinq minutes d'agitation.

2° La coloration due à la galloflavine fonce d'abord pendant quelques minutes, pour disparaître ensuite graduellement.

3° Les variations ordinaires de température sont sans effet sur l'intensité de la coloration.

4° Cette intensité varie, au contraire, suivant les proportions relatives des substances en présence.

5° En présence d'hydrogène sulfuré, la couleur passe au rouge vineux.

(1) L'auteur emploie le mélange suivant pour le graissage du robinet de verre :

Gomme Para.	2 gr.
Cire d'abeilles	2
Suif.	10

Mode opératoire. — On introduit 100 cc. de gaz dans la burette : on extrait l'eau comme il a été indiqué pour l'essai qualitatif, et on verse dans le tube supérieur 5 cc. de solution de potasse caustique (1 partie de potasse pour 2 parties d'eau). Le plus simple est de jauger une fois pour toutes l'espace occupé dans ce tube par les 5 cc. de potasse et de l'indiquer par un trait de lime; on verse alors dans l'entonnoir (dont le tube capillaire seul contient encore de l'eau) 2 cc. d'une solution d'acide pyrogallique à 10 p. 100 ou 0 gr. 2 d'acide pyrogallique solide et 2 cc. d'eau distillée bouillie. On ouvre alors immédiatement le robinet, et l'on fait écouler tout le liquide dans la burette, à l'exception de la dernière goutte, qui doit rester dans le tube capillaire. Après cinq minutes d'agitation, l'oxygène est complètement absorbé. On fait alors écouler dans la burette un volume d'eau bouillie quelconque, mais qui doit toujours être le même. Le mieux est, par exemple, de remplir la burette jusqu'au zéro. On agite deux minutes, puis on compare la coloration du liquide avec celle d'un autre liquide contenu dans un becherglass et formé d'une solution de caramel à un titre connu. On compte les gouttes de caramel que l'on a dû ajouter dans le becherglass pour obtenir une couleur identique à celle du contenu de la burette. Le meilleur procédé de comparaison consiste à prendre d'une seule main les deux récipients et à les élever à la hauteur de l'œil, de manière à ce que ce dernier reçoive directement la lumière transmise par les deux liquides.

Pour augmenter la sensibilité de la mesure, on place l'autre main derrière les deux vases, et l'on écarte un peu les doigts, de manière à ne laisser passer que deux bandes lumineuses étroites, dont la comparaison est beaucoup plus aisée.

Le nombre de gouttes de solution de caramel employé donne la teneur du gaz en oxygène.

Le titre de la solution de caramel est déterminé de la manière suivante :

Liqueur de caramel type. — Pour préparer cette liqueur, on fait bouillir 1 litre d'eau distillée, et l'on y dissout 30 gr. de sucre de canne; on ajoute alors 30 cc. de SO^4H^2 dilué au quart, et on fait bouillir de nouveau pendant quinze minutes; on verse alors lentement dans cette solution 85 cc. environ d'une solution de soude caustique ($D = 1.30$). Les 30 ou 35 premiers cc. servent à saturer SO^4H^2; le reste a pour effet de teinter le liquide en rouge brun; on fait encore bouillir pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir. Cette solution, conservée à l'abri de la lumière, ne change pas de teinte, et cette teinte se rapproche exactement de de celle de la galloflavine.

Pour déterminer le titre de cette liqueur, on opère comme il a été dit plus haut, sur des mélanges gazeux artificiels contenant 0.5 — 1 — 2 — 3 — 4 p. 100 d'air atmosphérique. Ces mélanges sont introduits dans la burette de Bunte et traités par les proportions ordinaires d'acide pyrogallique et de potasse.

Le titre de la solution de caramel une fois établi, on trace une courbe dans laquelle les ordonnées représentent le nombre de gouttes de la solution type, et les abscisses les quantités correspondantes d'air. On a ainsi toutes les valeurs intermédiaires. Connaissant le volume de l'air, en multipliant celui-ci par 0.21, on a les résultats en oxygène pur.

Préparation de l'eau exempte d'oxygène. — En opérant comme nous venons de l'indiquer avec l'eau distillée ordinaire, on a une légère erreur de 0 cc. 1 d'oxygène. Si l'on veut avoir des résultats absolument exacts, il faut préparer une eau distillée absolument exempte d'oxygène.

Pour cela, on peut avoir recours à l'un des trois moyens suivants :

1° On peut maintenir l'eau à une ébullition modérée pendant une minute et demie. Il est préférable de ne pas opérer sur de grandes quantités ni de prolonger l'ébullition. Avec un grand volume d'eau, on peut prolonger l'ébullition pendant trois quarts d'heure, sans parvenir à la débarrasser complètement d'oxygène.

2° On peut absorber l'oxygène avec le phosphore blanc. Dans ce cas, le récipient doit être complètement rempli d'eau et bouché. L'eau que l'on obtient ainsi a une odeur infecte.

3° On peut, enfin, absorber l'oxygène en agitant l'eau avec de la poudre de zinc. On peut développer la propriété absorbante du zinc en le traitant par de l'eau additionnée d'une ou deux gouttes de solution de sulfate de cuivre ; au bout d'un quart d'heure de contact, on décante le liquide et on lave le zinc à l'eau pure.

On peut rechercher la présence de l'oxygène dans l'eau distillée de la manière suivante :

On verse dans un becherglass quelques gouttes d'une solution de potasse caustique pure, et l'on retourne le verre, de façon que ses parois restent simplement imprégnées de liquide. On introduit dans ce même verre 20 cc. de l'eau à essayer, et, aussitôt après, 2 à 3 gouttes d'une solution de chlorure de manganèse. Si l'eau contient de l'oxygène, le précipité qui se forme est brun (hydrate d'oxyde de manganèse). Si, au contraire, elle est parfaitement exempte d'oxygène, le précipité est blanc (hydrate d'oxydule).

X. R.

Dosage de la caféine dans le café; un nouvel alcaloïde du café. — MM. FORSTER et RIECHELMANN (*Apotheker Zeit.*, 1897, p. 386). — Les auteurs proposent de procéder au dosage de la caféine de la manière suivante : on prend 20 gr. de café torréfié moulu, qu'on fait bouillir avec 200 gr. d'eau; on renouvelle trois fois cette opération avec la même quantité de liquide; on réunit les liqueurs, et on complète 1 litre; on filtre, et on prend 600 gr. du liquide filtré, qu'on introduit dans une boule à décantation contenant du chloroforme; on ajoute de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline, et on épuise par le chloroforme; on reçoit la solution chloroformique dans un appareil Kjeldahl; on distille le chloroforme, et on procède ensuite au dosage de l'azote. La quantité d'azote trouvée permet de calculer le poids de la caféine.

Les auteurs ont trouvé, dans le liquide épuisé par le chloroforme, un principe qui ne donne pas la réaction de la murexide, mais qui précipite par l'acide phosphomolybdique; ce composé n'est enlevé de ses solutions aqueuses alcalinisées par aucun des dissolvants ordinaires (éther, chloroforme, ligroïne, etc.); il est précipité par l'acide picrique et le réactif iodo-ioduré; pour l'isoler, on délaie le précipité phosphomolybdique dans un lait de chaux; on ajoute du sulfate de chaux, et on fait sécher; on traite par l'alcool absolu; on filtre et on évapore le liquide filtré; on obtient ainsi un corps huileux, brun, cristallisant mal, qui est vraisemblablement identique avec l'alcaloïde que Paladino a isolé en 1895 et auquel il a donné le nom de coffèarine.

Dosage de la digitoxine dans la digitale. — M. C. KELLER (*Amer. Journ. of pharm.*, 1897, p. 450). — *Dosage de la digitoxine.* — Pour doser la digitoxine dans les feuilles de digitale, on épuise d'abord par l'alcool à 70 p. 100, jusqu'à ce que le résidu de 3 ou 4 cc., redissous dans l'eau avec 2 gouttes d'H Cl dilué, ne donne, après filtration, aucun trouble appréciable par addition de tannin.

Le résidu de cette extraction, duquel on a chassé l'alcool par distillation, est mélangé avec de l'eau, transvasé dans un vase d'environ 250 cc., dilué jusqu'à 222 cc., et additionné d'acétate basique de plomb. Le précipité volumineux est séparé par filtration, et on précipite l'excès de sel de plomb à l'aide du sulfate de soude.

Le liquide clair est ensuite mélangé avec 2 cc. de solution ammoniacale à 10 p. 100, et agité quatre ou cinq fois avec 30 cc. de chloroforme.

La solution chloroformique évaporée donne la digitoxine, mélangée de graisses et autres substances.

Pour la purifier, on dissout le résidu dans 3 cc. de chloroforme, 7 cc. d'éther et 50 cc. d'éther de pétrole.

La digitoxine se sépare alors sous forme de flocons blancs, et, par agitation, le liquide devient tout à fait clair. On filtre. On dissout ensuite la digitoxine sur le filtre par l'alcool chaud, et la solution est évaporée. On pèse.

La digitoxine ainsi obtenue se dissout dans H Cl concentré avec une couleur jaunâtre ; à chaud, la solution devient verte, puis vert brunâtre. Par addition d'eau, quelques flocons se séparent.

La digitoxine dissoute dans l'acide acétique cristallisable, contenant du perchlorure de fer, donne la réaction de Keller avec SO^4H^2 concentré. L'acide acétique se colore en bleu foncé. On peut constater ainsi 1/10 de milligr. de digitoxine dans 1 cc. d'acide acétique.

La digitaline se dissolvant légèrement dans le chloroforme, la digitoxine donne quelquefois, dans ce cas, avec SO^4H^2, une coloration rouge.

Le liquide aqueux d'où l'on a extrait la digitoxine par le chloroforme a un goût amer et contient la digitonine, que l'on peut séparer par précipitation avec le tannin.

M. Keller n'a pas pu obtenir de substance correspondant à la digitaléine, et en conclut qu'elle n'est qu'un simple mélange de digitonine avec des traces de digitoxine et digitaline.

Après séparation du tannate de digitonine, le liquide filtré contient encore la digitaline.

Selon Schmiedeberg, le principe le plus efficace des feuilles de digitale serait la digitoxine, qui constitue la majeure partie de la digitaline de Nativelle. P. T.

Matériaux de l'urine précipitables par la phénylhydrazine. — M. JAFFÉ (*Bull. Soc. Chim.*, juil. 1897, p. 942, d'après *Zeits. phys. Ch.*, t. 22, p. 532). — Un mélange contenant 200 cc. d'urine de chien (nourri à la viande), 10 cc. de phénylhydrazine et de l'acide acétique à 50 p. 100 jusqu'à réaction fortement acide, chauffé pendant deux heures au bain-marie, donne, par refroidissement, un abondant précipité jaune, formé de tables hexagonales microscopiques, qui représente la phénylamicarbazide déjà étudiée par Fischer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 190, p. 130) et par Pinner (*Deutsch. Chem. Gesel.*, t. 20, p. 2359).

Ce précipité s'obtient dans les mêmes conditions avec des solutions aqueuses d'urée à 10 p. 100 et même à 2 p. 100 ; l'urine humaine ou celle de chien nourri au pain ne le fournissent pas.

Dosage rapide de l'acide urique dans l'urine. — M. E. H. BARTLEY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 649). — L'auteur passe rapidement en revue les diverses méthodes qui ont été proposées pour le dosage de l'acide urique.

Sa méthode est basée sur la précipitation complète de l'acide urique contenu dans l'urine par le nitrate d'argent, en présence d'un excès d'ammoniaque, en employant, comme indicateur de la fin de la réaction, le sulfure de potassium, de sodium ou d'ammonium. Le titrage a lieu à chaud, afin d'empêcher la précipitation des bases xanthiques par le nitrate d'argent.

Le dosage se fait de la manière suivante : on ajoute à 50 ou 100 cc. d'urine filtrée 5 cc. de mélange magnésien et environ 10 cc. d'ammoniaque (D = 0.960) ou une quantité suffisante pour en avoir un léger excès. On chauffe la solution au bain-marie, et on ajoute, à l'aide d'une burette, une solution N/50 de nitrate d'argent.

De temps en temps, on prélève une goutte de la solution au moyen d'une pipette munie d'un tampon de ouate à son extrémité inférieure; ce tampon forme filtre et empêche le précipité d'être entraîné pendant l'aspiration. On enlève ensuite la ouate et on met une goutte du liquide prélevé en contact avec une goutte de solution diluée de sulfure de sodium, placée sur une soucoupe.

Des expériences, opérées en présence d'eau pure, ont montré qu'il faut 1/2 cc. de nitrate d'argent dans 50 cc. de liquide, ou 1 cc. dans 100 cc. pour avoir une réaction finale bien nette. Cette quantité doit donc être déduite. On continue donc le titrage jusqu'à ce qu'une goutte de la solution produise un anneau ou un nuage foncé en présence d'une goutte de sulfure de sodium. Chaque cc. de solution d'argent correspond à 0 gr. 00336 d'acide urique.

Aussitôt que la précipitation est complète, le dépôt se forme rapidement et on peut contrôler la fin de la réaction sur une ou deux gouttes du liquide clair surnageant.

L'auteur a vérifié, à plusieurs reprises, que, dans une solution chaude, les bases xanthiques ne sont que très légèrement ou pas du tout précipitées. P. T.

Analyse des gaz des boîtes de conserves. — M. Ch. A. DOREMUS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 733). — Les analyses des gaz contenus dans les boîtes de conserves avariées furent effectuées d'abord à l'aide de l'eudiomètre de Wilkinson, instrument à peu près semblable au nitromètre de Lunge.

Cet appareil avait certains inconvénients qui n'existent plus dans le dispositif proposé par l'auteur.

Une aiguille creuse, en acier, taillée en biseau, est fixée au bras supérieur d'un support convenable. La pointe et la partie inférieure pénètrent dans un bouchon de caoutchouc. Le bras inférieur du support, portant une vis à tête plate, se meut le long de ce dernier. On le soulève jusqu'à ce que la boîte à percer soit maintenue entre le bouchon de caoutchouc et la tête de la vis.

La partie supérieure de l'aiguille creuse est en relation, par le moyen d'un tube capillaire rempli d'eau ou de mercure, avec un récipient contenant un de ces deux liquides. Ce récipient peut être, soit un eudiomètre à robinet, soit un eudiomètre avec tube de niveau.

L'appareil étant ainsi disposé, on imprime à la vis un léger mouvement de rotation. La boîte se trouve ainsi serrée de plus en plus entre la tête de vis et le bouchon de caoutchouc contenant l'aiguille. Cette dernière perce bientôt l'étain et les gaz contenus dans la boîte s'échappent par l'aiguille et se rendent à l'eudiomètre. Aucune perte n'est à craindre, car le bouchon de caoutchouc forme autour de l'aiguille un joint excellent.

On recueille ainsi 60 à 80 cc. de gaz. Dans quelques cas, la pression interne est quelquefois suffisante pour ouvrir une soudure par laquelle le contenu s'échappe.

Les gaz ainsi recueillis sont examinés. Lorsque le contenu de la boîte a une odeur putride, l'acide carbonique constitue la majeure partie du mélange gazeux. Dans d'autres cas, l'hydrogène prédomine. Quelquefois, il y a une coloration de la boîte, due à un dégagement d'hydrogène sulfuré. En présence d'hydrogène, le contenu de la boîte ne montre aucun changement, il n'y a pas d'odeur et absence complète de bactéries. Les parois internes de la boîte montrent des traces de corrosion. P. T.

Dosage de la glycérine dans les vins doux. — G. FABRIS (*Gior. di farm. de Trieste*, 1897, p. 230). — Dans une capsule de porcelaine, introduire 50 cc. de vin, 5 gr. de sable siliceux et 8 à 10 gr. de chaux éteinte pulvérisée ; évaporer au bain-marie à consistance molle (deux heures au maximum).

Retirer alors la capsule du bain-marie et verser sur son contenu environ 30 cc. d'alcool à 96° chaud ; jeter le tout sur un filtre ; laver la capsule et la matière avec de l'alcool à 96° ajouté par petites portions. Il faut employer environ 200 cc. d'alcool.

Le liquide alcoolique est alors introduit dans un matras d'Erlenmeyer de 300 cc. environ et soumis à la distillation au bain-marie (ajouter quelques fragments de pierre-ponce pour éviter les soubresauts), en ayant soin de conduire la distillation avec beaucoup de précaution.

La distillation terminée, on chauffe le matras à l'air libre, au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide ait atteint une consistance sirupeuse. On laisse refroidir et on ajoute, en agitant, 10 cc. d'alcool absolu et 15 cc. d'éther anhydre; on abandonne au repos le matras, préalablement bouché au liège, jusqu'à ce que le liquide soit limpide; on filtre en recueillant la solution dans un pèse-filtre taré; on lave le matras et le filtre à trois reprises avec un mélange d'une partie d'alcool absolu avec une partie et demie d'éther anhydre, en employant en tout 10 à 15 cc. de liquide; on laisse évaporer le liquide à l'air libre, puis au bain-marie chauffé peu à peu, sans atteindre l'ébullition. Le résidu sirupeux est porté pendant une heure dans l'étuve à eau bouillante et pesé.

L'auteur recommande d'employer des quantités de vin dans lesquelles la teneur en glycérine ne dépasse pas 0 gr. 5. A. D.

Dosage de l'humus dans les terres. — M. HARRY SNIDER (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 748). — On pèse 5 ou 10 gr. de terre dans un flacon de 200 cc., à large ouverture. On prend 15 ou 20 gr., si le sol est pauvre en matières organiques. On ajoute 100 cc. d'une solution d'H Cl à 1 p. 100. Si la terre contient plus de 1 p. 100 de chaux, on emploie une solution d'H Cl à 2 p. 100. On bouche le flacon et on agite vigoureusement. On laisse réagir pendant cinq à dix heures, puis on décante la solution sur un filtre et on ajoute de nouveau 100 cc. de solution acide; on décante, puis on passe le tout sur le filtre. On lave ensuite la terre avec de l'acide dilué jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chaux. On élimine ensuite HCl par des lavages à l'eau distillée. On passe la terre ainsi traitée dans le flacon à l'aide de 150 cc. d'une solution d'ammoniaque à 3 p. 100. On agite de temps en temps, et, au bout de cinq à six heures, on décante la solution ammoniacale dans une fiole jaugée de 500 cc. On ajoute 100 nouveaux cc. d'ammoniaque dans le flacon; on laisse digérer trois à quatre heures, et on décante avec la première portion. On répète cette opération à deux nouvelles reprises. A la troisième, le liquide est ordinairement incolore. On complète ensuite à 500 cc. et on laisse reposer.

Si la terre contient beaucoup d'argile fine, il est nécessaire de laisser reposer de deux à dix heures, ou plus longtemps. On prélève ensuite 50 ou 100 cc. de l'extrait d'humus filtré, et on évapore à sec, dans une capsule de platine tarée. Après dessiccation au bain-marie à 101-102 degrés, on pèse, puis on calcine et on repèse. La perte de poids est calculée comme humus.

Dosage de l'azote de l'humus. — On prélève 5 ou 10 gr., que l'on traite comme précédemment.

Après traitement à l'acide, la terre est épuisée par une solution de soude caustique à 3 p. 100, de la même façon qu'avec l'eau ammoniacale. On prélève 200 cc., et on dose l'azote par la méthode Kjeldahl. P. T.

Dosage de l'azote albuminoïde dans les grains et fourrages. — M. STUTZER (*Methods of analysis, U. S. Depart. of agricult.*, 1896, p. 25). — *Préparation du réactif.* — On dissout 100 gr. de sulfate de cuivre pur dans 5 litres d'eau et on ajoute 25 cc. de glycérine, puis une solution de soude caustique jusqu'à alcalinité. On filtre; on étend le précipité avec de l'eau contenant 5 cc. de glycérine par litre, et on lave par décantation ou filtration, jusqu'à non-alcalinité. On mélange le précipité dans un mortier avec de l'eau contenant 10 p. 100 de glycérine. On obtient ainsi une masse homogène gélatineuse, mesurable à la pipette. On dose la quantité d'hydrate de cuivre contenu dans 1 cc. de ce mélange.

Dosage. — On pèse 0 gr. 7 de produit à analyser; on ajoute 100 cc. d'eau; on chauffe à l'ébullition, ou, dans le cas de substances riches en amidon, on chauffe au bain-marie pendant dix minutes. On ajoute une quantité de mixture cuivrique contenant environ 0 gr. 5 d'hydrate. On agite soigneusement; on laisse refroidir, et on filtre; on lave à l'eau froide et sans enlever le précipité du filtre; on dose l'azote suivant la méthode Kjeldahl, en ajoutant une quantité suffisante de sulfure de sodium, pour précipiter tout le cuivre et le mercure.

Si la substance à examiner consiste en grains ou tourteaux de grains, riches en phosphates alcalins, on ajoute quelques cc. de solution concentrée d'alun, juste avant l'addition d'hydrate cuivrique, et on mélange par agitation. On décompose de cette façon les phosphates alcalins. Sans cela, le composé albuminoïde de cuivre pourrait être partiellement dissous dans le liquide alcalin. P. T.

Dosage de l'humidité dans les substances organiques. — M. C. C. PARSONS (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 388). — L'humidité dans les substances telles que le savon, la pulpe de bois, etc., peut être déterminée en divisant le produit en petits morceaux et en les introduisant directement dans un poids connu de paraffine, qui a été chauffée pendant quelque temps à 250 degrés avant l'usage. Le mélange est alors introduit dans une étuve à 240 degrés pendant quelques minutes, puis est pesé. La perte de poids donne l'humidité. L'opération exige souvent plus de vingt minutes; malgré cela, on n'observe aucune décomposition de la substance qui se trouve sous la paraffine. P. T.

Essai de la glu. — M. Julius FELS (*Oil and Colourman's Journal*, 1897, p. 1141). — D'après l'auteur, les caractères extérieurs, pas plus que les méthodes chimiques de dosage de la glutine par le tannin et de dosage de l'ammoniaque dégagée, ne peuvent servir à reconnaître exactement la valeur d'une glu ; seule, la détermination de la viscosité permet d'y arriver.

La viscosité d'une glu est modifiée, non seulement par la présence d'un excès d'eau, mais aussi par la présence de produits de décomposition provenant d'une mauvaise fabrication.

L'humidité est d'abord dosée sur une petite quantité, par dessiccation, pendant deux heures, à 100 degrés. On prépare ensuite une solution gélatineuse par digestion dans l'eau, pendant vingt-quatre heures, d'environ 100 gr. de glu. La dissolution est ensuite terminée au bain-marie, puis finalement est diluée jusqu'à avoir 15 parties de glu sèche dans 100 cc. d'eau.

Cette solution est ensuite essayée au viscosimètre d'Engler ou de Rodwood. La vitesse d'écoulement est comparée avec celle d'un égal volume d'eau (500 cc.) à 30 degrés. P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 19 mars 1897 au 5 mai 1897 (1).

266.308. — 24 avril 1897. — **Feldmann.** — Procédé pour éliminer l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique de l'eau ammoniacale.

266.476. — 29 avril 1897. — **Hauff.** — Procédé de préparation des acides ortho-toluosulfonique et ortho-sulfobenzoïque par oxydation de l'ortho-thiocrésol.

266.488. — 30 avril 1897. — **Société chimique des Usines du Rhône (anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier).** — Nouveau procédé de préparation de l'acide pyrocatéchine-monosulfonique.

266.556. — 3 mai 1897. — **Taquet et Belleville.** — Nouveau procédé de fabrication du chlore et des phosphates précipités, par la décomposition électrolytique du chlorure de calcium.

266.650. — 5 mai 1897. — **Compagnie générale l' « Alumine », Société anonyme.** — Nouveau procédé de fabrication du chlorure double d'aluminium et de sodium.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

10714. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les méthodes de dosage du fluor;

Par M. Ed. GOUTAL.

Ayant eu l'occasion d'expérimenter comparativement les deux méthodes de dosage du fluor, présentées successivement par M. Lasne et par M. Carnot, j'ai cru intéressant de faire connaître ici les résultats de cette comparaison.

Ce qu'on peut surtout critiquer dans la méthode de M. Lasne, c'est moins la longueur que la complication des opérations.

Si nous comparons, en effet, les deux procédés, nous voyons que, dans l'un comme dans l'autre, on pratique le dégagement du fluorure de silicium ; mais, tandis que, dans la méthode de M. Carnot, on termine immédiatement par une filtration et une dessiccation, celle de M. Lasne exige l'emploi successif de 5 ou 6 réactifs différents, avec 4 ou 5 filtrations, plusieurs évaporations et ébullitions en liqueur alcaline, dans des vases de verre susceptibles d'être attaqués par cette liqueur ; on obtient finalement un précipité dont souvent le poids atteint à peine quelques centigrammes, qui est presque toujours mélangé de silice, et dont la solubilité dans les réactifs successivement employés n'est pas absolument négligeable.

M. Lasne suppose que, dans le procédé de M. Carnot, on peut craindre l'attaque de la fiole de verre par le réactif fluoré employé; cela se produirait, en effet, en présence d'acide sulfureux ; je ne l'ai jamais observé en présence d'acide carbonique. D'ailleurs, en recommandant de vernir à la gomme-laque le flacon absorbeur (opération très simple et très facile), M. Carnot nous a mis en garde contre cette cause d'erreur, qui se trouve ainsi complètement écartée.

Le dégagement d'acide chlorhydrique, presque toujours absolument négligeable, ne présente pas plus d'inconvénients, le gaz acide devant être retenu par le sulfate de cuivre anhydre.

M. Carnot, comme Frésénius, évite le dégagement de vapeur d'eau pendant l'attaque en n'élevant pas la température au-dessus de 170 degrés, ce qui permet, d'ailleurs, une décomposition aussi complète que celle que l'on peut obtenir en portant l'acide sulfurique à l'ébullition. M. Lasne, en opérant ainsi, ne prend aucun souci du dégagement de vapeur d'eau à cette température, et, chose bizarre, après avoir recommandé l'emploi d'un courant d'air sec et de tubes préalablement desséchés, il reconnaît plus loin qu'un peu d'eau se condense parfois dans le tube abducteur, et il dit de le laver à la fin de l'opération pour éviter

des pertes de fluor. J'avoue ne pas comprendre l'utilité, dans ces conditions, d'une dessiccation préalable.

Dès que de la vapeur d'eau se dégage, la méthode ne présente plus aucune garantie; il y a réaction entre l'eau acide condensée et le fluorure de silicium gazeux. Le tube de verre est attaqué, avec production de fluosilicates alcalins ou alcalino-terreux, difficilement entraînés par des lavages ultérieurs, et il ne tarde pas à se dépolir sur une grande longueur. Ce phénomène est très sensible, surtout dans le cas de matières organiques, que M. Lasne conseille de détruire par addition de bichromate fondu; dans ces conditions, il se dégage toujours une proportion notable d'eau, et il se produit une attaque sensible du tube, attaque qui, ajoutée aux causes d'erreurs inévitables dans les multiples opérations suivantes, entraîne une perte en fluor bien plus importante que celle résultant d'une calcination préalable faite dans le but de détruire les matières organiques.

Si, en effet, je traite par la méthode de M. Carnot de la cendre d'os soigneusement calcinée, je trouve qu'elle contient environ 0.10 p. 100 de fluor (28 milligr. de fluosilicate trouvé pour 10 gr. de cendre d'os). Ce chiffre est certainement trop faible; car les erreurs possibles ne pourront être que des pertes, dues au dégagement d'un peu de fluor pendant la calcination ou à la faible solubilité du fluosilicate de potassium.

Si je traite le même ossement par la méthode de M. Lasne, sans calcination préalable, je ne retrouve plus que 0.03 à 0.04 p. 100 de fluor (8 milligr. environ de fluorure de calcium pour 10 gr. de substance minérale ou 13 gr. de poudre d'os non calciné).

Dans l'un comme dans l'autre cas, le précipité est peu considérable; il est donc possible que les chiffres ci-dessus ne soient pas d'une rigueur absolue; mais je crois le premier d'entre eux beaucoup plus approché de la teneur exacte que le second, et par conséquent la méthode de M. Carnot supérieure à celle de M. Lasne, au point de vue de l'exactitude.

Enfin, lorsque M. Lasne, admettant la possibilité de dégager le fluorure de silicium à l'état de pureté, trouve plus simple et plus sûr de le peser en nature, comme l'avait conseillé Frésénius, il semble oublier que cette méthode est inapplicable en présence d'acide carbonique, et que, même en dehors de ce cas, elle n'aboutit qu'à un dosage par différence, fondé sur l'augmentation de poids d'un tube absorbeur, avec l'emploi d'un multiplicateur très élevé (0.7308); la méthode de M. Carnot conduit, au contraire, à l'obtention d'un précipité, que l'on voit, que l'on pèse, sur la nature duquel on ne peut concevoir aucun soupçon, si l'on a pris les précautions indispensables signalées par l'auteur, et

dont le multiplicateur, moitié moins élevé (0.3548), permet une plus grande approximation.

Cette opinion est, d'ailleurs, partagée par MM. Koomans, J. Buisman et Van Linge, qui, après étude comparative des deux méthodes, concluent en présentant la méthode de M. Ad. Carnot comme supérieure à celle de Frésénius, surtout en présence de carbonates (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, T. XI, n° 4).

Dosage de l'alumine et du fer dans les phosphates;

Par M. Ferdinand JEAN.

Pour l'analyse des phosphates, nous employons une méthode qui permet de doser rapidement et exactement le fer et l'alumine, soit ensemble, soit séparément, en utilisant la prise d'essai ayant servi pour le dosage de l'acide phosphorique. Cette méthode, que nous avons fait connaître en août 1896, consiste à opérer la précipitation de l'acide phosphorique au moyen de la liqueur citro-magnésienne par la méthode ordinaire; seulement, cette précipitation s'effectue dans un vase portant un trait de jauge à 100 cc. et l'on étend d'eau la solution de phosphate, de façon à faire exactement 100 cc. de liquide.

Lorsque la précipitation du phosphate est complète, on prélève, avec une pipette, 50 cc. de la solution claire, que l'on introduit dans un ballon à fond rond, dont le col est maintenu incliné. On réduit par évaporation les 50 cc. de solution citro-magnésienne à 8 à 10 cc., que l'on additionne de 25 cc. d'acide sulfurique à 66° et de 5 cc. d'acide nitrique fumant, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que la solution soit devenue incolore, ce qui demande encore un quart d'heure. Pour hâter la destruction de la matière organique, on peut ajouter de temps en temps quelques cristaux d'azotate de soude ou de l'acide azotique.

Lorsque la liqueur est devenue incolore, on la laisse refroidir; on l'étend d'eau distillée; on l'alcoolise pour insolubiliser le sulfate de chaux (1); puis on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui peut servir au dosage de la chaux.

La liqueur filtrée, séparée de l'acide phosphorique et de la chaux, est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool, additionnée de quelques cristaux de chlorate de potasse, puis précipitée par l'ammoniaque. Le précipité mixte ainsi produit, calciné au rouge, donne la teneur du phosphate en fer et alumine.

Lorsque le phosphate analysé renferme du manganèse, on fond le précipité mixte au creuset de platine avec un carbonate

(1) Le sulfate de chaux, étant à l'état anhydre, filtre très rapidement.

alcalin et du nitre; on reprend la masse fondue par l'eau; on sépare par le filtre l'oxyde de fer, que l'on pèse, et, dans la liqueur filtrée, on titre le manganèse par le caméléon; l'alumine est alors calculée par différence.

Appareil pour l'analyse industrielle des gaz;
Par M. Léo VIGNON.

L'appareil, contenu dans une caisse en bois, comprend essentiellement :

T tubulure de remplissage et rampe à distribution.

S soufflet de purge; A mesureur gradué entouré d'un tube M, formant manchon destiné à recevoir de l'eau.

B laboratoire contenant une solution de soude D = 1.25 à 1.30.

C — — — de pyrogallate de potasse (18 gr. a. pyrogallique, 100 cc. solution potasse D = 1.25).

D eudiomètre.

E flacon de pression contenant de l'eau distillée additionnée de 10 p. 100 acide chlorhydrique à 22°.

G flacon de pression contenant du mercure.

Les solutions B et C sont recouvertes d'une couche de pétrole de 5 millim.

Il est important de s'assurer que l'appareil tient, au moyen des flacons F et G. Les robinets doivent être garnis d'un peu de suif.

Usage et fonctionnement. — L'appareil permet de doser dans un mélange gazeux l'acide carbonique, l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène (qui sont comptés en méthane), l'azote, à la condition que ces gaz existent seuls dans le mélange.

Série des opérations. — Les opérations à effectuer pour l'analyse comprennent :

1° Mise en état; 2° détermination des espaces nuisibles; 3° introduction du gaz dans l'appareil; 4° absorption de l'acide carbonique; 5° absorption de l'oxygène; 6° introduction de l'oxygène; 7° détonation; 8° mesure de la contraction; 9° absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène; 10° calculs.

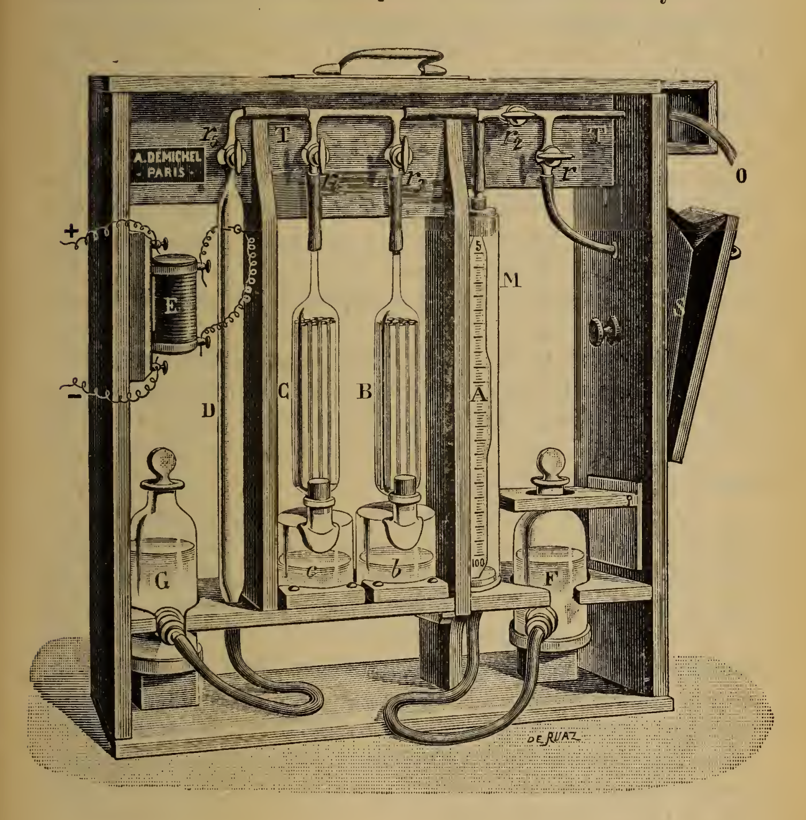
1° *Mise en état.* — Par la manœuvre de F et G et des robinets, on amène les niveaux des liquides en A — B — C — D aux traits de repère. Il faut éviter l'entrée des liquides au-dessus des robinets. Si cet accident se produisait, il serait indispensable de procéder à un nettoyage de la rampe.

2° *Détermination des espaces nuisibles.* — Ils sont constitués par la rampe et les tubulures. Pour mesurer leur capacité, il suffit d'analyser de l'air.

Ainsi, pour 100 divisions d'air dans le mesureur, on a trouvé : oxygène 21.3, azote 78.7.

La théorie étant — 20.8, — 79.2, on tirera $\frac{21.3}{20.8} = 1.024$.

Les 100 divisions du mesureur + l'espace nuisible ε renfermeront 1.024×100 air, d'où $\varepsilon = 2$ cc. 4, $\varepsilon = \underset{\text{oxygène}}{0.5\ \alpha} + \underset{\text{azote}}{1.9\ \beta}$.
Cette correction sera utilisée pour les calculs de l'analyse.



3° *Introduction du gaz dans l'appareil.* — Le gaz à analyser provenant, soit d'un aspirateur à eau recouverte d'huile, soit d'un gazomètre mis préalablement en pression, est mis en communication avec O; puis on ouvre r et on fait fonctionner lentement 10 fois le soufflet pour purger T. On ferme ensuite r; on ouvre r_2 et on introduit dans le mesureur environ 100 divisions de gaz. Si celui-ci est sec, on l'introduit lentement pour le saturer. Les lectures se font en mettant l'eau du flacon F et du mesureur au même niveau.

4° *Absorption de l'acide carbonique.* — On fait passer le gaz en B en ouvrant r_3 et soulevant F ; après quelques secondes, on ramène en A et on mesure ; on répète jusqu'à diminution constante. Il est bon de faire passer de A en D, avant la deuxième absorption, pour balayer l'acide carbonique des espaces nuisibles. La solution de soude doit être renouvelée quand elle n'absorbe plus assez rapidement.

5° *Absorption de l'oxygène.* — On fait passer le gaz en C jusqu'à diminution constante, en le transportant de A en D pour purger d'oxygène les espaces nuisibles. On renouvelle la solution de pyrogallate quand elle n'est plus brune, mais rouge et absorbe trop lentement.

6° *Introduction de l'oxygène.* — Le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène est ramené par expulsion à un volume capable d'être contenu et mesuré dans le mesureur. Pour faire détoner le gaz d'éclairage, on emploie 2 fois son volume d'oxygène ; pour le gaz $CO + N$, son volume d'oxygène ; pour les gaz très pauvres, il faut ajouter du gaz tonnant $(H^2 + O)$ dans la proportion de 30 p. 100 et 25 à 30 p. 100 d'oxygène.

L'oxygène est introduit par aspiration au moyen du flacon F, après purge par le soufflet. Il a été préalablement analysé pour connaître le volume d'azote qu'il contient ; sa teneur en azote est égale à celle indiquée par le mesureur, plus le volume de l'oxygène des espaces nuisibles.

7° *Détonation.* — Le mélange de gaz et d'oxygène est rendu homogène en le faisant passer 2 fois du mesureur à l'eudiomètre et réciproquement. Puis on le fait détoner par fractions *successives* et *détendues* de 1 à 4 volumes par l'abaissement du flacon G. Les dernières fractions, mélangées de gaz inerte, doivent être les plus grandes. Par exemple, pour 35 gaz éclairage, 70 oxygène, on prendra 20, 25, 25, 35. Dans ces conditions, la détonation s'effectue avec un bruit sourd très faible et production d'une lueur dans l'eudiomètre. Après chaque détonation, on fait passer de l'eudiomètre dans le mesureur, pour mélanger les gaz et balayer les espaces nuisibles.

8° *Mesure de la contraction ;* 9° *Absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène.* — La détonation produit une contraction qu'on mesure, de l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on dose : il reste un résidu d'azote, d'oxygène et quelquefois de gaz non détoné. Il est utile de faire détoner une deuxième et quelquefois une troisième fois. La somme des contractions et de l'acide carbonique produit est notée. Finalement, on obtient un résidu d'azote dont le volume est noté, et l'analyse est terminée.

L'eau formée par la détonation dans l'eudiomètre est enlevée

au moyen de papier buvard par le trou du robinet r_5, le mercure affleurant au trait.

10° *Calculs.* — Nous avons : espaces nuisibles pleins d'air (rampe et tubulures) $\varepsilon = \alpha$ (oxygène) + β (azote). Soit A volume du gaz dans le mesureur, l'appareil contient en réalité $A + \varepsilon = A + \alpha + \beta$.

L'action de la soude et du pyrogallate produisent des diminutions v_1 (CO^2), v_2 (O).

Mais les espaces nuisibles contiennent α d'oxygène ; le gaz analysé contient donc $v_2 - \alpha$ oxygène.

Le volume de gaz dans l'appareil, après ces absorptions, est : $A + \varepsilon - v_1 - v_2$ ou $A + \alpha + \beta - v_1 - v_2$ ou $A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta$.

Par expulsion, ce volume est diminué, il nous reste $B_{\text{mesureur}} + \varepsilon$.

Ce volume contient une certaine proportion d'azote des espaces nuisibles qui sera $\beta \times \dfrac{B + \varepsilon}{A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta} = \gamma$.

Nous aurons donc réellement, pour le volume du gaz à faire détoner, $V_1 = B + \varepsilon - \gamma$.

On l'additionne d'un certain volume O d'oxygène dosé. Si cet oxygène a laissé un résidu N, donné par le mesureur, il contient réellement $(N + \alpha)$ d'azote, l'oxygène de l'espace nuisible étant remplacé par de l'azote.

Nous aurons donc, dans le mélange $B + \varepsilon + O$, un résidu d'azote étranger au gaz, égal à $N + \alpha + \gamma$.

Pour le gaz détoné, appelons la contraction k, l'acide carbonique n, R le résidu d'azote sur le mesureur, qui est égal à $R + \varepsilon - \gamma$. Si $R + \varepsilon - \gamma = N + \alpha$, le gaz ne contenait pas d'azote. Si $R + \varepsilon - \gamma$ est $>$ que $N + \alpha$, la différence représente l'azote contenu dans le gaz ; dans ce cas, pour les calculs, il faudra retrancher cet azote du volume V_1, soit V_1 — volume azote $= V$.

D'autre part, dans mélange d'hydrogène (h), de méthane (m), d'oxyde de carbone (c), la contraction étant k, et l'acide carbonique formé n, nous tirons des équations volumétriques de combustion de ces gaz :

$$V = c + m + h$$
$$n = c + m$$
$$k = \frac{c}{2} + 2m \frac{3\ h}{2}$$

d'où $h = V - n$

$$c = \frac{n}{2} + V - \frac{2\ k}{3}$$
$$m = \frac{2\ n}{3} - V + \frac{2\ k}{3}$$

Du volume V, il est facile de passer à $A - (v_1 + v_2 - \alpha)$ et finalement au volume initial A.

Exemple d'analyse. — (2) Détermination de l'espace nuisible. On a trouvé $\varepsilon = 2.4$, $\alpha = 0.5$, $\beta = 1.9$

(3) Volume initial 100 divisions.

(4-5) Par absorption trouvé, acide carbonique $v_1 = 2$ (oxygène $v_2 = 1.5$), résidu 96.5.

(6) 35 divisions sont conservées sur 96.5 et reçoivent 70[d] oxygène.

(7) Après détonation, volume 47.8, d'où contraction

$$k = 105 - 47.8 = 57.2.$$

(8) Par absorption, acide carbonique 17.8, volume restant 30.

(7°) Après 2[e] détonation, 28.3, $k' = 1.7$.

(8°) (9°) Acide carbonique 0.3, oxygène 20.3. Résidu 7.7.

Analyse de l'oxygène employé sur 70[div.]

Acide carbonique 0, oxygène 61.10, azote 8.9.

D'où $M + \alpha = 8.9 + 0.5 = 9.4$.

Calculs. — $A + \varepsilon = 102.4$, $A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta = 100 - (2 + 1.5 - 0.5) + 1.9 = 98.9$, dont nous prenons pour détoner $B + \varepsilon = 35 + 2.4 = 37.4$.

D'où $\gamma = \dfrac{1.9 \times 37.4}{98.9} = 0.71$.

L'oxygène laisse en résidu $N + \alpha = 9.4$.

Le gaz — — $R + \varepsilon - \gamma = 7.7 + 2.4 - 0.71 = 9.39$.

Il ne renferme donc pas d'azote.

En résumé, nous avons : acide carbonique (trouvé). . . 2.

oxygène $1.5 - \alpha = 1.5 - 0.5$. . 1.

$V_1 = B + \varepsilon - \gamma = 35 + 2.4 - 0.71 = 36.69$.

$n = 17.8 + 0.3 = 18.1$.

$k = 57{,}2 + 1.7 = 58.9$.

D'où l'on tire $c = \dfrac{n - 2k + 3V}{3} = 3.45$ (oxyde de carbone).

$m = \dfrac{2n - 3V + 2k}{3} = 14.65$ (méthane).

$h = V_1 - n = 18.59$ (hydrogène), on calcule pour $A - (v_1 + v_2 - \alpha) = 97$, puis pour A, on obtient finalement :

Acide carbonique	2
Oxygène.	1
Oxyde de carbone	9.12
Méthane	38.73
Hydrogène	49.15
Azote.	0
	100.00

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Titrage des liqueurs d'acide sulfurique. — MM. F. MARBOUTIN et A. PECOUL (*Bull. Soc. Chim.*, 5 octobre 1897, p. 880). — Les auteurs se sont proposés de vérifier la méthode proposée par M. Weinig pour titrer les solutions d'acide sulfurique. Cette méthode consiste à évaporer une quantité connue de liqueur en présence d'un excès d'ammoniaque et à peser le sulfate d'ammoniaque après dessiccation à l'étuve à 115 degrés. M. Shiver a remarqué que les résultats obtenus sont trop faibles, par suite de la décomposition partielle du sulfate d'ammoniaque. D'après les auteurs, les écarts constatés permettent encore le dosage avec une approximation de 1/100; la décomposition du sulfate d'ammoniaque est, d'ailleurs, mise en évidence par l'acidité que prend la liqueur. Ayant porté successivement de 65 à 120 degrés une capsule contenant 100 cc. de liqueur sulfurique additionnée d'un excès d'ammoniaque, ils ont constaté que, de 65 à 80 degrés, le sulfate d'ammoniaque ne perd pas de poids et que sa composition est normale. Mais, à partir de 85 degrés, son poids augmente jusque vers 100 degrés et diminue ensuite quand la température monte. Cet accroissement ne peut être mis en doute et est toujours accompagné d'une réaction acide au tournesol. Cette anomalie paraît donc provenir de l'acide sulfurique libre, qui absorberait de l'eau en assez forte proportion.

X. R.

Dosage colorimétrique du manganèse. — M. LEMAIRE (*Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1897, p. 268). — L'auteur, s'étant proposé de rechercher le manganèse dans le règne végétal, a dû s'occuper de chercher une méthode de dosage des quantités très minimes de ce métal. Il s'est adressé, pour cela, à la réaction de Hoppe-Seyler, qui consiste à faire bouillir la substance non chlorée, renfermant du manganèse, avec Az O^3 H et du bioxyde de plomb. La coloration violette, due à la formation d'acide permanganique qui se produit ainsi, est très sensible et permet de retrouver le manganèse dans une solution à 1/2,000,000^e.

Après avoir essayé l'influence de la concentration de Az O^3H et de la durée de l'ébullition sur la réaction, l'auteur s'est arrêté au mode opératoire suivant :

On fait, d'abord, les cendres sulfuriques de la plante à analyser, car il importe d'éliminer entièrement les chlorures. On prend 1 gr. de ces cendres sulfuriques, qu'on traite par 25 cc. d'Az O^3 H dilué au 1/5e et 1 gr. de bioxyde de plomb pur. On soumet ce mélange à une ébullition modérée pendant quatre minutes. Les

teintes produites sont comparées avec les colorations de même intensité obtenues au moyen de solutions titrées de sulfate de manganèse, traitées absolument dans les mêmes conditions que ci-dessus. L'emploi de ce sel est, suivant l'auteur, préférable à celui du caméléon dont se sont servis plusieurs auteurs, en particulier pour le dosage du manganèse dans le thé.

L'auteur a trouvé, dans les feuilles d'un échantillon de chicorée sauvage, desséchées à 100 degrés, une moyenne de 19.20 p. 100 de cendres sulfuriques, et ces cendres renfermaient 0 gr. 0004 de manganèse. Dans un autre échantillon de feuilles de chicorée, il a trouvé 10.50 p. 100 de cendres et 0.0002 p. 100 de manganèse. Dans les racines d'un échantillon de chicorée, il a trouvé 3.45 p. 100 de cendres et 0.0002 de manganèse.

X. R.

Essai des alliages de cuivre et de nickel. — M. A. RICHE (*Journ. de pharm. et de chimie*, 1897, p. 300). — La fabrication de pièces monétaires en alliages de cuivre et de nickel a nécessité, à la Monnaie, l'organisation d'un procédé exact et rapide d'analyse de ces alliages. Le mélange étant binaire, le dosage d'un des éléments aurait suffi, mais, le nickel étant le plus cher des deux métaux, il était préférable de le doser, et, d'autre part, le dosage direct des deux métaux permet l'appréciation des impuretés que renferme encore le nickel, telles que le fer, le manganèse et même l'aluminium.

La méthode publiée par l'auteur en 1873 se résumait à déterminer, dans un appareil à électrolyse spécial, le cuivre avec un élément de 2 volts et à doser sur le résidu, en solution ammoniacale, le nickel avec deux éléments de 2 volts chacun; l'ampèremètre indiquant 1 ampère pour un seul creuset. Dans ces conditions électriques, il arrive que la solution s'échauffe assez fortement, et le dépôt de nickel est noirâtre, facilement adhérent, et peut être en partie oxydé. On évite ce danger en refroidissant le creuset au commencement de l'électrolyse, ou encore en employant les trois éléments Daniell ayant servi à la précipitation du cuivre. On opère de la façon suivante :

On attaque 1/2 gr. à 1 gr. d'alliage par AzO^3H dans un vase de Bohême ou une capsule de porcelaine surmontée d'un entonnoir, sur un bain de sable légèrement chauffé. Une fois l'attaque achevée, on ajoute un peu d'eau et 6 gouttes de SO^4H^2, et on évapore à sec; on reprend encore par SO^4H^2 étendu, pour être certain de chasser AzO^3H, et on évapore à sec. On redissout alors dans l'eau légèrement sulfurique et on verse la solution dans le creuset à électrolyse.

Le cuivre se sépare seul, et, lorsque la liqueur ne réagit plus

par le ferrocyanure et le bicarbonate, on retire le cône ; on le lave avec la pissette sur le creuset, sans perdre l'eau de lavage ; on le lave ensuite à l'eau et à l'alcool ; on le sèche et on le pèse pour avoir le cuivre déposé. La solution ainsi séparée du cuivre est saturée d'ammoniaque, dont on ajoute un excès, et on la soumet ensuite à l'action des trois éléments Daniell.

Les résultats obtenus sont très concordants ; les petites différences trouvées représentent du sesquioxyde de fer et des oxydes de manganèse et d'aluminium, formant dans le creuset des flocons rougeâtres ne gênant pas le dosage du nickel.

On peut exécuter le dosage du cuivre et du nickel avec un seul élément Bunsen ou Dulaurier, mais l'action est plus lente, l'ampèremètre marque à peine 0.10, et, en une nuit, l'action se complète très bien. Ces dosages peuvent également s'effectuer avec les piles thermo-électriques. X. R.

Dosage de l'acide azotique par la formaldéhyde, et réciproquement. — M. COTTON (*Bull. de pharm. de Lyon*, juillet-août 1897). — M. Cotton a constaté que la formaldéhyde et l'acide azotique réagissent l'un sur l'autre et se détruisent mutuellement, pour donner lieu à la formation d'azote et d'acide carbonique.

La réaction est violente, lorsqu'on opère avec des solutions concentrées, mais elle se produit avec régularité avec des solutions diluées ; M. Cotton pense que cette réaction pourrait être utilisée pour le dosage de l'acide azotique et réciproquement pour celui du formol.

Avec des solutions très faibles, la réaction se produit trop lentement pour pouvoir être utilisée en analyse chimique.

Dosage chimique de l'alcool. — M. COTTE (*Répertoire de pharmacie*, octobre 1897, p. 438). — Au cours de recherches qu'il a entreprises, M. Cotte a été amené à procéder au dosage de l'alcool éthylique contenu dans certains liquides à l'état de dilution plus ou moins étendue, et il a contrôlé les divers procédés qui ont été proposés à cet effet.

Il a essayé le procédé Nicloux (1), qui utilise la propriété que possède le bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique d'oxyder l'alcool, mais il a reconnu que ce procédé, même avec la modification proposée par MM. Bordas et Raczkowski, donne des résultats manquant de précision ; d'après M. Cotte, il n'est pas facile de saisir le moment où l'oxydation est terminée, moment où la liqueur passe du vert bleu au vert jaune.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 445, et 1897, p. 202.

Reischauer a autrefois proposé un procédé consistant également dans l'emploi du bichromate de potasse, mais ce procédé consistait à oxyder l'alcool avec un excès de ce sel additionné d'acide sulfurique, à doser ensuite l'excès de bichromate au moyen du sulfate de fer ammoniacal, et enfin à doser l'excès de sulfate de fer au moyen du permanganate de potasse.

M. Cotte simplifie le procédé Reischauer en évitant le titrage du sulfate de fer au permanganate et en essayant à la touche la liqueur dans laquelle on ajoute le sulfate de fer ; cet essai se fait au moyen du ferricyanure de potassium, avec lequel il se forme du bleu de Turnbull, dès que le sulfate ferreux ne rencontre plus de bichromate pour l'oxyder et le transformer en sulfate ferrique.

La solution de ferricyanure employée doit être fraîchement préparée, attendu que le ferricyanure se réduirait sous l'influence des agents extérieurs, et que le ferrocyanure résultant de cette réduction formerait du bleu de Prusse avec le sulfate ferrique produit pendant l'essai.

La solution de ferricyanure est préparée d'après la formule suivante :

Ferricyanure de potassium.	0 gr. 50
Eau distillée.	100 gr. »

La solution de sulfate ferreux est ainsi composée :

Sulfate de fer ammoniacal.	50 gr. »
Acide sulfurique pur	20 cc.
Eau distillée, q s. pour faire. . , ...	1.000 cc.

Le sulfate de fer ammoniacal doit être employé de préférence à tout autre sel ferreux, parce qu'il est plus stable et qu'il ne change pas de titre pendant la durée d'un essai. D'ailleurs, la solution de sulfate de fer ammoniacal doit être titrée au moment de procéder à l'analyse du liquide alcoolique.

Voici le mode opératoire recommandé par M. Cotte :

On met dans un matras 50 cc. d'une solution de bichromate de potasse préparée d'après la formule suivante :

Bichromate de potasse	103 gr. 816
Acide sulfurique pur.	150 cc.
Eau distillée, q. s. pour faire.	1.000 cc.

(10 cc. de cette solution correspondent à 0 gr. 25 d'alcool absolu.)

On ajoute dans le matras l'alcool à doser, en quantité suffisante pour qu'il n'y ait pas réduction de plus du cinquième ou du quart du bichromate, par conséquent pas plus de 0 gr. 30 : on couvre avec un bouchon de liège, et on chauffe au bain-marie pendant une heure ; après refroidissement, on porte à 100 cc., dont on prend 10 cc., sur lesquels est effectué le dosage. On met cette prise d'essai dans un vase à saturation, sur la paroi duquel

a été marqué une fois pour toutes un trait de jauge indiquant un volume de 150 cc. ; on ajoute alors de l'eau distillée, en quantité approximativement suffisante pour que le volume total, après saturation par la solution de sulfate ferreux, affleure au trait de jauge ; on ajoute alors, goutte à goutte, la solution de sulfate ferreux.

La liqueur passe au brun foncé, puis au vert jaune et enfin à un vert bleu brillant ; de temps en temps, on prélève une goutte, qu'on porte sur une plaque de porcelaine, sur laquelle on a déposé des gouttes de solution de ferricyanure de potassium, et on arrête l'affusion de sulfate ferreux lorsqu'il se forme une coloration bleue dans les gouttes de ferricyanure.

D'après les essais faits par M. Cotte, il y a lieu de supprimer 3/10 de cc. du nombre lu sur la burette contenant le sulfate ferreux, ces 3/10 de cc. représentant la quantité de solution nécessaire pour former le bleu de Turnbull après que le bichromate a été réduit.

Pour n'avoir pas à prélever un trop grand nombre de gouttes, ce qui serait fastidieux et ce qui donnerait lieu à une cause d'erreur appréciable, M. Cotte conseille de faire un premier dosage de tâtonnement, au cours duquel on verse le sulfate de fer par cc., puis par 1/2 cc. Cette façon d'opérer permet de connaître le moment où, dans le dosage réel, il ne faut plus verser la solution de sulfate ferreux que goutte à goutte ; d'autre part, elle donne des indications concernant la quantité approximative d'eau à ajouter à la prise d'essai pour amener à 150 cc. le volume du liquide contenu dans le vase à saturation.

Comme on a pris la précaution de rechercher préalablement la quantité de solution de sulfate ferreux correspondant à un volume déterminé de la solution de bichromate de potasse, il suffit de retrancher le chiffre lu sur la burette, après l'addition de l'alcool, de celui trouvé primitivement, et on obtient ainsi la quantité de bichromate réduit par l'alcool.

D'après M. Cotte, il est absolument nécessaire de chauffer pendant une heure au bain-marie le mélange d'alcool et de solution de bichromate, si l'on veut être assuré de la réduction complète du bichromate.

M. Cotte recommande encore, pour plus de précision, de pratiquer avec les mêmes pipettes et les mêmes flacons jaugés tous les titrages et dosages effectués au cours d'un même essai.

Dosage des matières organiques dans les eaux. — MM. F. MARBOUTIN et M. FRANCK (*Bull. Soc. Chim.*, 1897, p. 888).— Les auteurs ont comparé les deux procédés de dosage des matières organiques dans les eaux au moyen du procédé au

permanganate, en se servant, d'une part, de la méthode Albert Levy, employée en France, et, d'autre part, de la méthode Forchammer, modifiée par Frankland, utilisée en Angleterre. Ils ont constaté que ces deux procédés de dosage donnaient des nombres très différents pour une même eau. Pour des eaux de rivière, le procédé français donne des nombres doubles de ceux que donne le procédé anglais, et, pour certaines eaux de source et de drainage, les nombres sont triples.

Il est vrai que les chiffres admis pour le classement des eaux diffèrent dans les deux pays, comme le montre le tableau suivant :

NATURE de l'eau.	MATIÈRES ORGANIQUES en milligr. d'oxygène par litre. FRANCE	ANGLETERRE	
	d'après le Comité consultatif d'hygiène.	Eaux de surfaces incultes.	Eaux de surfaces autres que celles incultes.
Très pure.	< 1	< 1	< 0.5
Pureté moyenne . .	1 à 2	1 à 3	0.5 à 1.5
Suspecte	3 à 4	3 à 4	1.5 à 2
Impure	> 4	> 4	> 2

Les eaux de rivière seraient donc classées dans les mêmes catégories en France et en Angleterre, malgré la divergence des résultats; mais il n'en serait pas toujours de même pour les eaux de source ou de drainage. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine. — M. W. DANCER (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 403, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1896, p. 1067). — L'auteur utilise l'action de l'eau de chaux sur les sulfures de ces trois métaux. Ceux d'antimoine et d'arsenic se dissolvent à l'état de sulfosels; celui d'étain donne une combinaison blanche insoluble. On obtient ainsi une séparation complète de l'antimoine et de l'étain, mais une partie de l'arsenic se reprécipite avec l'étain sous forme d'arséniate et d'arsénite de calcium.

Dosage du cuivre, du bichromate de potasse et du peroxyde de manganèse. — M. A. PURGOTTI (*Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 551). — L'auteur effectue ces dosages au moyen du sulfate d'hydrazine dans l'appareil de Schulze-Tiemann, employé pour le dosage de AzO^3H dans les eaux ; il em-

ploie une solution de sulfate d'hydrazine à 3 p. 100 (dans l'eau bouillie), et, de la quantité d'azote mis en liberté par la réduction de l'un des corps précités, par exemple le bichromate de potasse, il calcule la quantité de ce corps qui est entré en réaction.

Le sulfate de cuivre doit être transformé en chlorure par addition d'une solution de chlorure de sodium ; la réaction est :

$$4SO^4Cu + 10NaCl + AzH^2 - AzH^2SO^4H^2 = 2Cu^2Cl^2 + 5SO^4Na^2 + 6HCl + Az^2$$

1 cc. d'azote mis en liberté (à 0 degré et 760 millim. de pression) correspond à 0 gr. 011313 de cuivre. On emploie, pour le dosage, 1 gr. de sulfate de cuivre, un excès de solution de chlorure de sodium et 20 cc. de la solution d'hydrazine citée plus haut.

Pour le dosage du bichromate de potasse, l'auteur emploie 0 gr. 2 de ce sel, 15 cc. de solution d'hydrazine et 10 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau. La réaction est la suivante :

$$2Cr^2O^7K^2 + 5SO^4H^2 + 3AzH^2 - AzH^2SO^4H^2 =$$
$$2Cr^2(SO^4)^3 + 2SO^4K^2 + 3Az^2 + 14H^2O$$

Chaque cc. d'Az correspond à 0.0087577 de bichromate de potasse ou 0.0059576 d'anhydride chromique.

Pour le dosage du peroxyde de manganèse, 1 cc. d'azote correspond à 0.0077861 de MnO^2, comme il ressort de l'équation suivante :

$$2MnO^2 + AzH^2 - AzH^2SO^4H^2 + SO^4H^2 = 2SO^4Mn + 4H^2O + Az^2$$

Dans ce troisième cas, comme pour le bichromate, la solution de sulfate d'hydrazine doit être acidifiée. Une source d'erreur existe dans la présence de l'oxyde de fer qui souille fréquemment le bioxyde, mais l'auteur fait observer que, si l'on a soin d'effectuer la réaction *à froid*, le peroxyde de manganèse seul est décomposé.

Au moyen de cette méthode, on pourrait doser toutes les substances à propriétés oxydantes. La réduction, suivant le cas, peut et doit être faite en liqueur acide, neutre ou alcaline.

C. F.

Action de l'acide azotique sur l'aluminium. — M. Th. STILLMAN (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 711). — L'auteur passe en revue la bibliographie de l'aluminium en ce qui concerne l'action de AzO^3H sur ce métal.

Il fait ressortir les nombreux renseignements contradictoires qu'il a recueillis.

D'après ses propres expériences, ainsi que d'après Lunge et Schmid, il conclut que l'aluminium, en tournure grossière, s'attaque rapidement par AzO^3H, chaud ou froid, la dissolution étant plus rapide dans AzO^3H de densité 1.15.

Lorsque le métal est en plaques épaisses, l'attaque est considérablement diminuée et même nulle avec AzO^3H froid.

Menschutkin suppose qu'il se forme une couche d'oxyde qui protège le métal sous-jacent. P. T.

Emploi de l'acide iodique dans l'analyse des iodures. — MM. A. GOOCH et C. F. WALKER (*Zeits. f. anorg. Chem.*, 1897, 14, p. 421). — La réaction connue entre l'acide iodique et l'acide iodhydrique

$$HIO^3 + 5HI = 6I + 3H^2O.$$

a été mise à profit il y a quelque temps par Riegler pour le dosage de l'iode. L'iode mis en liberté par l'addition d'une quantité connue d'acide iodique à une solution d'iodure est extrait par l'éther de pétrole et l'excès d'acide iodique titré par la liqueur d'hyposulfite. Telle est la méthode de Riegler. Les auteurs ont essayé un procédé de titrage direct, reposant sur l'action de l'acide iodique ou d'un iodate et de SO^4H^2 libre, neutralisation de la liqueur par un bicarbonate, et titrage de l'iode mis en liberté, au moyen de la liqueur arsénieuse. Les 5/6 de l'iode trouvé se rapportent à l'iodure, comme il ressort de l'équation ci-dessus. Les essais effectués ont été satisfaisants, mais il est indispensable qu'il n'y ait pas en présence des quantités sensibles de chlorures ni de bromures. C. F.

Analyse de l'ammoniaque liquéfiée du commerce. — MM. BUNTE et EITNER (*Bull. de Carlsruhe*, 1897). — Depuis quelques années, une grande partie de l'ammoniaque obtenue des eaux ammoniacales du gaz et destinée à la fabrication de la glace n'est plus transformée en *esprit de glace* ou solution ammoniacale concentrée, mais est liquéfiée dans des cylindres.

On emploie pour l'analyse environ 30 gr. d'ammoniaque liquide, pris dans une bombe, au moyen d'une pipette d'une capacité de 75 cc., fermée à ses deux extrémités par deux robinets. On retourne la bombe, et on visse un tube fin en laiton à l'extrémité latérale de l'ajutage de prise. A l'autre extrémité du tube, est placé un petit disque en laiton, portant sur un anneau en cuir. L'assemblage du tube et de la pipette est rendu solide à l'aide d'un collet de verre, venu dans le moulage de la pipette et disposé sur le tube d'entrée de cette dernière. Ce collet est pressé sur le disque en cuir, formant joint, au moyen d'une virole portant deux vis de serrage.

On pèse exactement la pipette, puis on la fixe en ouvrant ses deux robinets et on laisse sortir un peu d'ammoniaque de la bombe, afin d'expulser l'air contenu dans la pipette. On ferme le

robinet extérieur, et, en ouvrant la soupape de la bombe, on remplit les 2/3 de la pipette d'ammoniaque liquide. On ferme ensuite la soupape, ainsi que le deuxième robinet. On enlève la pipette et on la pèse. On a ainsi la quantité d'ammoniaque prélevée.

Pour doser l'eau et les impuretés goudronneuses, on laisse l'ammoniaque s'évaporer lentement dans la pipette, placée verticalement dans un cylindre, et on met en communication le tube supérieur avec trois tubes desséchants contenant de la potasse caustique préalablement pesée. Le gaz ammoniac qui se dégage est recueilli sous le mercure, le dégagement est réglé à l'aide du robinet supérieur. Pendant l'évaporation, la pipette se refroidit et se recouvre de glace, laquelle disparaît après l'opération, au bout de quatre à six heures. Il reste alors, dans la pipette, quelques gouttes d'un liquide brun, composé, en partie, d'eau saturée d'ammoniaque et de substances organiques, hydrocarbures et produits goudronneux.

Lorsque la pipette a pris la température ambiante, on la couche horizontalement dans un bain d'air, que l'on chauffe progressivement à 70-80 degrés. On met le tube d'entrée à collet en communication avec des tubes d'absorption remplis de potasse, et on fait traverser l'appareil, pendant quelque temps, par un courant d'air sec. Les produits volatils organiques et l'eau se condensent dans le premier tube à potasse, et il reste dans la pipette une trace de substances organiques brunes, insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'eau régale et dans l'ammoniaque liquide. Cette quantité est très minime (0.08 p. 100).

L'ammoniaque liquide ainsi analysée a donné les résultats suivants :

Corps organiques à point d'ébullition élevé. . .	0.08 p. 100.
Substance organique volatile et eau.	0.41 —

Les impuretés totales sont donc de 0.49 p. 100. P. T.

Recherche du para-amidophénétol dans la phénacétine. — M. RENTAL (*Schweiz. Woch. f. Chemie und Pharm.* 1897, p. 438). — On fond un peu de la phénacétine à essayer dans une capsule de porcelaine, avec de l'hydrate de chloral. En présence de la combinaison para, il se forme aussitôt une coloration violette, d'autant plus intense que la proportion de l'impureté est plus élevée.

Comme réaction d'identité de la phénacétine, la réaction de Ritsert peut être recommandée : 0.1 de phénacétine est mélangé à 1 cc. d'HCl concentré. On dilue alors avec 10 cc. d'eau et on

laisse refroidir complètement; il se forme un précipité floconneux; on filtre et on ajoute au filtratum 3 à 4 gouttes d'une solution à 3 p. 100 d'acide chromique. La solution, dans le cas de la présence de la phénacétine, se colore en rouge rubis. C. F.

Dosage de l'acide urique. — M. CAPALDI (*Zeits. f. physiol. Chem.*, 1897, 23, p. 92). — L'acide urique que l'on pèse, dans les méthodes pondérales connues, est toujours plus ou moins coloré en jaune brun, allant jusqu'au noir. M. Capaldi emploie la méthode suivante, pour éviter cet inconvénient : l'urine est additionnée de 50 p. 100 d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de baryum, contenant 5 p. 100 d'ammoniaque concentrée; on filtre et on évapore au tiers de la quantité d'urine mise en œuvre. Le résidu est acidifié par 4 p. 100 d'H Cl concentré. On filtre après seize à vingt-quatre heures. On lave avec de l'H Cl à 1 p. 100; on fait passer le précipité dans un becher et on le dissout dans l'ammoniaque; on évapore au bain-marie la solution jusqu'à disparition totale de l'ammoniaque libre, on filtre et on reprécipite par HCl. Le précipité alors obtenu est blanc. On le filtre après six heures sur un filtre taré; on le lave avec H Cl à 1 p. 100, puis, deux fois à l'eau; on sèche à 100 degrés et on pèse.

Cette méthode, dit l'auteur, fournit de bons résultats et l'acide urique obtenu est pur. C. F.

Composition de la résine de gaïac. — MM. DOEBNER et LUCKER (*Arch. der Pharm.*, 1896, p. 590, d'après *Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 466).— D'après les recherches des auteurs, la résine de gaïac se compose des matières suivantes :

I. — *Acide gaïacique.* — Il est constitué par de petites feuilles blanches, brillantes, dont le point de fusion est de 86 degrés. Son odeur rappelle faiblement la vanille. Sa solution alcoolique donne, avec le chlorure de fer, une coloration verte instable. SO^4H^2 le dissout avec une coloration jaune faible. L'analyse élémentaire lui assigne la composition suivante : $C^{20}H^{24}O^4$. Avec le chlorure de benzoïle, il se forme un mono-gaïacate de benzoyle, ce qui permet de conclure à la présence d'un groupe hydroxyle libre.

Par distillation sèche, il se forme du gaïcol, de la pyrogaïacine et du gaïol (tiglinaldéhyde).

II. — *Acide gaïaconique.* — Cet acide est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'acide acétique cristallisable et le chloroforme. Par plusieurs dissolutions dans l'acide acétique chaud, et infusion dans l'eau, on l'obtient sous forme d'une poudre blanche amorphe, dont le point de fusion est de 74 à 76 degrés. Les analyses ont donné la

formule $C^{20}H^{24}O^{5}$. Au contraire de l'acide précédent, celui-ci se dissout facilement dans les lessives alcalines aqueuses ou alcooliques. Il en est cependant de nouveau séparé par CO^{2}. L'acide gaïaconique contient probablement deux groupes libres d'hydroxyles phénoliques. Par distillation sèche, on obtient du gaïol, du gaïacol et de la pyrogaïacine.

III. — *Acide gaïacinique.* — C'est une poudre brun-clair inodore et insipide, qui se dissout dans $SO^{4}H^{2}$ avec une coloration rouge-brun. Le point de fusion est voisin de 200 degrés. La formule de cet acide est la suivante : $C^{21}H^{22}O^{7}$.

IV. — *Gaïacol et jaune de gaïac.* — Ce sont des principes secondaires de la résine de gaïac. On les sépare facilement des trois acides-phénols précédents, en se basant sur leur solubilité dans les carbonates alcalins froids. De cette solution, on extrait le gaïacol en saturant par un courant de CO^{2} et agitant avec de l'éther. Le jaune de gaïac s'extrait ensuite en acidifiant par HCl et agitant avec de l'éther.

Le gaïacol est une huile jaune clair, épaisse, dont la coloration fonce peu à peu. Il possède une odeur aromatique toute particulière et se dissout assez bien dans l'eau. On ne peut pas le distiller.

Le jaune de gaïac est un acide que déplacent seuls les acides minéraux de sa combinaison. Il est constitué par des octaèdres quadratiques, jaunes, durs et fondant à 115 degrés. Dans $SO^{4}H^{2}$, il se dissout avec une coloration bleue, qui, par addition d'eau, passe d'abord au vert, puis au jaune, et redevient bleue par la chaleur. Le jaune de gaïac a pour formule $C^{20}H^{26}O^{7}$. C. F.

Caractéristiques de l'huile d'arachide. — M. S. P. SADTLER (*Amer. Journ. Pharm.*, 1897, p. 492). — Les diverses constantes des huiles d'arachide, de diverses provenances, sont les suivantes :

Constantes	Huile de Virginie	Huile d'Espagne	Huile d'Afrique	Huile de Pondichéry	Huile commerciale
Densité à 15°	0.917	0.9175	0.911	0.920	0.9209
Indice de saponification	192.53	190.68	194.0	193.1	192.1
Indice d'iode	91.75	94.17	85.6	95.0	98.4
Indice de Hehner	94.87	95.34	—	—	95.86
Indice de Reichert	0.484	1.60	—	—	—
Quantité d'acide libre (en acide oléique)	0.546	0.791	0.620	—	0.620
Point de congélation	+ 3°	+ 3°	+ 2°	—	+ 10°
Essai de Maumené	56°75	—	—	49°	45°5
Point de fusion des acides gras	29°	34°	30°	29°	28°
Point de solidification des acides gras	27°5	32°5	29°	25°	25°

P. T.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le formalin, conservateur des substances alimentaires, devant le Conseil d'hygiène de la Seine et le Comité consultatif d'hygiène. — Le *formalin*, produit d'origine anglaise est préconisé pour la conservation des substances alimentaires, liquides ou solides; d'après le Laboratoire municipal, ce produit ne serait autre chose que de l'aldéhyde formique, dont l'odeur est masquée par un arome quelconque.

Avant de permettre l'usage de ce produit à Paris, M. le Préfet de police a invité le Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine à lui donner son avis sur la question de savoir s'il était susceptible d'exercer une action nocive.

M. Armand Gautier, chargé de présenter un rapport sur ce point, a d'abord fait remarquer que, d'après les expériences de MM. Berlioz, Trillat, Aronson, Buck et Vanderlinden, l'aldéhyde formique n'est pas toxique à petites doses; puis, il a ajouté que de petites doses, fréquemment répétées, ne pourraient pas être absorbées sans inconvénients, surtout par les personnes dont les reins ne fonctionnent pas d'une façon normale.

« Lorsqu'on aura, dit M. A. Gautier, ajouté du formalin au lait, au « vin, à la bière, au beurre, aux viandes, aux poissons, etc., comme le « propose le prospectus, on le trouvera bon à conserver les sirops, les « liqueurs, le gibier, la charcuterie, etc.; on en mettra partout, et, à la « fin de la journée, on aura absorbé de cet agent tant de petites doses « qu'elles suffiront à en former une assez forte pour être nuisible.

« N'eût-on pas fait les expériences citées plus haut, nous savons que « les antiseptiques sont des agents inhibiteurs de la vitalité des cellules « et qu'il y a toujours des inconvénients à les employer journellement « et continuellement à l'intérieur.

« Ainsi ont jugé le Conseil d'hygiène et l'Académie de médecine « pour la saccharine, l'acide salicylique, l'acide borique et les autres « agents conservateurs de matières alimentaires usuelles.

« Du jour où l'on permettrait l'addition de l'un de ces agents à nos « aliments journaliers, on n'aurait plus aucune raison d'empêcher les « autres. Je laisse à penser ce qu'on introduirait dès lors dans notre ali- « mentation, sous prétexte d'hygiène, dans le but, non pas de nous « donner de meilleurs aliments, mais de conserver des aliments douteux, « de seconde qualité, ou pour masquer un commencement d'altéra- « tion. »

Les conclusions de M. A. Gautier, tendant à l'interdiction de l'emploi du formalin pour la conservation des denrées alimentaires, ont été adoptées par le Conseil d'hygiène de la Seine, et, sur un rapport analogue de M. Dubrisay, le Comité consultatif d'hygiène de France, saisi par M. le Ministre de l'intérieur de la même question, s'est prononcé dans le même sens.

Le Gérant : C. CRINON.

10854. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

L'acide sulfureux dans les vins;

Par M. X. ROCQUES.

On sait que le soufrage est une pratique employée couramment dans le commerce pour assainir les futailles et favoriser la conservation des vins. Dans le Bordelais, où l'on désire conserver aux vins blancs une certaine dose de sucre, on soufre ceux-ci à plusieurs reprises pour en arrêter la fermentation. Enfin, le soufrage a été récemment préconisé pour préserver les vins de la maladie connue sous le nom de « casse ».

Le rôle de l'acide sulfureux est donc multiple et important. On conçoit cependant qu'il serait utile d'assigner une limite à la dose de cet antiseptique, dont l'action physiologique ne doit pas être négligeable, surtout quand il atteint une proportion exagérée. Il est vrai qu'on peut objecter à cela que la dose d'acide sulfureux qu'on peut introduire dans le vin est forcément limitée par l'odeur intense de cet acide, et que le consommateur refuserait certainement un vin qui serait soufré avec exagération.

Dans certains pays, en Suisse notamment, on a cependant fixé une limite maxima à la dose d'acide sulfureux qui peut se trouver dans le vin. Cette dose est de 20 milligr. par litre pour l'acide sulfureux libre, et de 200 milligr. pour l'acide sulfureux total.

L'acide sulfureux libre est celui qui est directement décelable dans le vin par la liqueur d'iode; l'acide, sous cette forme, ne peut être dosé que dans les vins blancs, car on ne peut effectuer une réaction colorée dans un milieu fortement coloré lui-même, tel que l'est un vin rouge.

On ne peut, dans les vins rouges, doser que l'acide sulfureux total, en employant la méthode de la distillation. Le produit de cette distillation est recueilli dans une liqueur titrée d'iode; le dosage de l'iode restant permet de calculer la quantité d'acide sulfureux contenu dans le vin. On peut aussi, dans cette liqueur iodée, précipiter, au moyen du chlorure de baryum, l'acide sulfurique formé par l'oxydation de l'acide sulfureux et peser le sulfate de baryte produit.

Pour les vins blancs, il est préférable d'employer la méthode Ripper, qui est d'une exécution rapide et facile. Nous la rappelons en quelques mots :

(A) *Acide sulfureux libre.* — On introduit dans un matras d'environ 100 cc. de capacité, à col suffisamment large, 50 cc. de vin, à l'aide d'une pipette que l'on tient très près du fond du matras. Puis on ajoute 50 cc. d'acide sulfurique dilué au tiers,

un peu de solution d'amidon, et l'on introduit, aussi rapidement que possible, de la solution d'iode N/50, en agitant souvent, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'iodure d'amidon persiste pendant quelques instants, malgré l'agitation du liquide. De la quantité employée de solution d'iode, mesurée à l'aide d'une burette, on obtient la proportion d'acide sulfureux libre contenu dans le vin. En multipliant le nombre de cc. par 12.8, on obtient directement la teneur en milligr. par litre.

(B) *Acide sulfureux total.* — Dans un matras d'environ 200 cc., on introduit 25 cc. de solution de potasse caustique, à peu près normale, puis 50 cc. de vin, que l'on laisse couler lentement de la pipette, dont l'extrémité doit toujours plonger dans la potasse caustique. On laisse agir la potasse caustique sur le vin pendant quinze minutes ; on ajoute ensuite 10 cc. d'acide sulfurique dilué au tiers, un peu de solution d'amidon, puis on titre comme précédemment pour le dosage de l'acide sulfureux libre. Le calcul est aussi le même. La quantité d'acide sulfureux combiné s'obtient par soustraction de l'acide sulfureux libre du total trouvé.

En appliquant cette méthode à des vins français, nous avons trouvé, dans certains cas, des teneurs en acide sulfureux assez élevées et supérieures à celles admises par les chimistes suisses.

Voici quelques-uns de ces résultats :

	ACIDE SULFUREUX en milligr. par litre	
	libre	total
Haut Sauternes 1890	56	284
— 1893	10	276
Barsac	47	274
Graves	89	352
—	86	256
Pouilly	5	184
Chablis.	5	59
— Milly. . . .	5	55
— Moutonne .	7	72
— — . .	7	92

On admet, en général, que l'acide sulfureux qui n'est plus dans le vin à l'état de liberté s'est combiné à l'aldéhyde. Or, nous avons eu occasion d'examiner un moût fortement muté à l'acide sulfureux, qui n'avait pas fermenté, et ne renfermant pas trace d'aldéhyde. Ce moût a donné, par la méthode de Ripper :

Acide sulfureux total.	402 milligr.	par litre
— libre.	200	—

D'autres éléments que l'aldéhyde, le sucre notamment, peuvent donc se combiner à l'acide sulfureux. Afin de vérifier ce fait, nous avons fait les quelques expériences suivantes :

Expérience A. — Nous avons ajouté la même dose de solution aqueuse d'acide sulfureux aux trois liquides suivants :

1° Eau bouillie.
2° Solution de glucose à 150 gr. par litre.
3° Solution d'aldéhyde à 5 p. 100 dans l'alcool à 90°, 250 cc.; eau bouillie, 750 cc.

Ces trois solutions ont été titrées à plusieurs reprises par le procédé Ripper. Voici quels ont été les résultats obtenus :

Nombre de jours	Solution aqueuse — SO^2 libre ou total milligr.	Solution sucrée — SO^2 libre milligr.	Solution sucrée — SO^2 total milligr.	Solution aldéhydique — SO^2 libre milligr.	Solution aldéhydique — SO^2 total milligr.
0	625	615	—	200	610
5	550	375	610	traces	590
14	413	324	562	—	530
22	120	220	400	—	505

Expérience B. — Nous avons ajouté la même dose d'une solution de bisulfite de soude à trois solutions renfermant :

1° Eau distillée bouillie seule ;
2° — alcoolisée à 10° ;
3° — contenant par litre :
160 gr. glucose,
6 gr. acide tartrique.

L'analyse, faite à plusieurs reprises, a donné :

Nombre de jours	Eau — SO^2 libre ou total milligr.	Eau alcoolisée à 10° — SO^2 libre ou total milligr.	Solution sucrée — SO^2 libre milligr.	Solution sucrée — SO^2 total milligr.
0	400	392	385	385
2	378	378	225	382
3	362	375	217	—
7	325	362	180	330
16	250	335	140	275
24	110	275	23	117

Expérience C. — Nous avons préparé deux solutions contenant :

Solution E. —	Eau distillée bouillie.	990 cc.
	Solution aqueuse d'acide sulfureux .	10 cc.
Solution S. —	Eau distillée bouillie.	900 cc.
	Solution très concentrée de glucose .	90 cc.
	Solution aqueuse d'acide sulfureux. .	10 cc.

Nous avons conservé une partie de ces solutions dans un flacon plein et bien bouché; l'autre partie a été placée dans un flacon à motié plein seulement, qui a été agité de temps en temps.

Le titrage de l'acide sulfureux libre et total a été effectué par le procédé Ripper à des intervalles de temps assez éloignés.

Voici quels ont été les résultats obtenus pour les flacons dont le liquide était maintenu au contact de l'air :

	Solution aqueuse	Solution sucrée	
Nombre de jours	SO^2 libre ou total milligr. par litre	SO^2 libre milligr. par litre	SO^2 total milligr. par litre
	—	—	—
0	649	647	—
1	642	565	645
6	558	477	602
45	272	277	397

Le titrage opéré, au bout de quarante-cinq jours, sur les solutions conservées dans les flacons pleins et bien bouchés, a donné :

	SO^2 libre	SO^2 total
	—	—
Solution aqueuse	600	600
— sucrée	467	612

Ces expériences montrent :

1° Que l'acide sulfureux ajouté au vin se combine rapidement à l'aldéhyde, et que, sous cette forme, il n'est plus dosable directement par la liqueur d'iode :

2° Que l'acide sulfureux se combine partiellement aussi au sucre. Mais cette combinaison se forme beaucoup plus lentement; elle n'est pas intégrale comme celle que forme l'aldéhyde;

3° Que l'acide sulfureux, combiné, soit à l'aldhéyde, soit au sucre, disparaît beaucoup moins rapidement que l'acide sulfureux libre, toutes conditions égales d'ailleurs.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation du brome dans un mélange de bromures et de chlorures alcalins. — MM. BAUBIGNY et RIVALS (*Comptes rendus*, 11 octobre 1897, p. 527). — Les auteurs traitent le mélange par le sulfate de cuivre et le permanganate de potassium et font passer dans ce mélange un courant d'air qui en extrait le brome. Ils se servent, pour cela, d'un ballon à long col (16 cent.), en vue d'éviter les projections. Ce ballon est fermé par un bouchon rodé portant le tube de dégagement et celui d'arrivée de l'air, qui pénètre jusqu'au fond du ballon. Ce dernier tube est terminé par une partie beaucoup plus large, afin de prévenir les obstructions. Le condensateur est constitué par un tubé fermé à un bout, ouvert à l'autre, et formé par une série de petites boules, séparées par des étranglements. Pendant l'opération, on tient ce condensateur dans une position inclinée, de façon à produire un remous à chaque étranglement et à pulvériser la masse gazeuse dans le liquide absorbant.

L'absorption se fait dans une lessive alcaline de 3 ou 4 p. 100; elle est si parfaite que l'air, dans lequel on fait diffuser la vapeur de brome, lancé à la vitesse de 2 litres 1/4 à la minute par un tube de 3 millim. de diamètre intérieur, sort du condensateur, au fond duquel plonge le tube abducteur, complètement privé de brome.

Mode opératoire. — On introduit dans le ballon à réaction le mélange des chlorures et bromures avec le sulfate de cuivre et l'eau. On chauffe pour faire dissoudre, puis on laisse refroidir et l'on ajoute ensuite le permanganate. On ferme ; on adapte le condensateur contenant de la lessive de soude à 3 à 4 p. 100 et l'on fait passer le courant d'air, en chauffant l'appareil au bain-marie. Pour éviter l'évaporation du liquide, on emploie de l'air saturé de vapeur d'eau à la température de l'opération. Pour cela, dans le même bain-marie où l'on chauffe le ballon à réaction, on en place un plus grand contenant de l'eau dans laquelle l'air barbote avant de pénétrer dans la solution à analyser.

Quand la distillation du brome est terminée, on dose ce corps. Pour cela, le liquide alcalin et froid est décanté du condensateur; on ajoute d'abord un peu de gaz acide sulfureux, puis un mélange d'une solution de nitrate d'argent au dixième et d'AzO^3H, ce dernier en assez forte quantité. Dès que la liqueur est devenue acide, l'acide sulfureux réduit tous les composés oxygénés du brome, s'il en existe. On porte alors presque à l'ébullition, et le gaz sulfureux qui reste, ainsi que le sulfite d'argent peu so-

luble qui s'est formé, sont détruits à leur tour par AzO^3H. Il ne reste, comme composé insoluble, que le bromure d'argent.

Il est préférable d'ajouter le nitrate d'argent avec $Az O^3 H$, et non pas après, pour parer à toute perte de brome, dont il pourrait y avoir mise en liberté par l'addition d'$Az O^3 H$ en excès.

X. R.

Analyse du chlorure de soufre. — M. G. A. LE ROY (*Revue de chimie industrielle*, octobre 1897, p. 294). — Le chlorure de soufre est employé en industrie pour la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication du caoutchouc factice, le traitement des minerais aurifères, etc. Le chlorure de soufre normal, S^2Cl^2, contient 47.5 p. 100 de soufre et 52.5 p. 100 de chlore, mais souvent les chlorures de soufre du commerce présentent de grandes différences de composition, car ce corps peut tenir en dissolution de fortes quantités de soufre ou de chlore sans que ses caractères physiques soient sensiblement modifiés.

L'auteur analyse le chlorure de soufre de la manière suivante : la prise d'échantillon du chlorure de soufre à examiner est sommairement mesurée dans un tube de verre de calibre intérieur très étroit, jaugé de façon à contenir 1 à 2 gr. de chlorure de soufre. Cette pipette étant remplie de chlorure de soufre, on verse son contenu dans une quantité pesée de benzine cristallisable, contenue dans une fiole jaugée, presque remplie. On pèse une seconde fois, de façon à connaître le poids du chlorure de soufre ajouté ; puis on parfait le volume avec la benzine. Au moyen de cette dissolution étendue, on prélève avec une pipette, sans pertes et sans incommodité, la quantité de chlorure de soufre nécessaire pour le dosage.

Le chlorure de soufre mesuré est reçu dans un volume connu de liqueur de soude titrée, contenant 19 gr. 37 de Na^2O par litre (1 cc. = 0.01 de soufre). On agite ; le chlorure de soufre, protégé par la benzine, se décompose peu à peu en sulfure, sulfite, hyposulfite, sulfate et chlorure de sodium ; du soufre libre se sépare. On chauffe au bain de sable ; la benzine se volatilise, et le soufre se dissout peu à peu dans la soude. Quand le soufre a entièrement disparu, on ajoute un excès d'eau oxygénée neutre et exempte de substances pouvant précipiter le nitrate d'argent. On chauffe pour transformer les composés sulfurés du sodium en sulfate de sodium. On détruit par l'ébullition, et, au besoin, par l'addition de quelques gouttes d'une solution de permanganate, l'eau oxygénée en excès. On laisse refroidir ; on titre au moyen d'une liqueur acide titrée la quantité de soude restée libre. La quantité de soude libre ajoutée à la quantité de soude du chlorure de sodium (indiquée par le dosage du chlore) est

retranchée de la quantité totale de soude employée ; la différence représente la soude combinée à SO^4H^2 et permet de calculer le soufre. Soit *n* le nombre de cc. de soude combinée à SO^4H^2 ; $n \times 0.01$, représente la quantité de soufre contenue dans la matière analysée.

Dans la liqueur ainsi neutralisée, on dose le chlore volumétriquement.

On détermine ainsi, par deux titrages volumétriques successifs, la quantité de soufre et de chlore contenus dans le chlorure examiné.

X. R.

Réactions colorées de l'acide pyruvique. — M. L. SIMON (*Comptes rendus*, 11 octobre 1897, p. 534). — L'acide pyruvique $CH^3 - CO - CO^2H$, additionné de potasse, puis de nitroprussiate de sodium, fournit une belle coloration rouge violacé intense. On ajoute à 1 cc. de la solution 1 cc. de solution de potasse (D = 1.15 à 1.20), puis quelques gouttes d'une solution fraîche assez concentrée de nitroprussiate. La couleur se forme immédiatement ; elle est encore visible dans une solution d'acide pyruvique à 1/50,000^e. Cette réaction n'est pas uniquement caractéristique de l'acide pyruvique ; elle se produit, en effet, avec un grand nombre d'autres corps (aldéhydes, acétone, éther acétylacétique, etc.).

Il en est autrement si, au lieu d'employer la potasse, on fait agir l'ammoniaque.

Dans ces conditions, il se produit, au bout de quelques minutes, une belle coloration bleu violacé.

A 1 cc. de la solution acide, on ajoute 1 cc. d'ammoniaque concentrée, puis quelques gouttes de nitroprussiate. La coloration ne se produit pas instantanément, mais d'autant plus lentement que la solution acide est plus diluée : pour des solutions très étendues, elle est d'abord verte, puis d'un bleu franc. Pour la dilution au 1/500e, la teinte est vert foncé ; pour 1/2,000^e, elle est vert feuille ; pour 1/5,000^e, il n'y a plus de coloration visible. Il est avantageux, pour la rapidité et la sensibilité de cette réaction, d'ajouter au mélange une petite quantité d'acide acétique, en évitant cependant de rendre la solution acide. Dans ces conditions, avec la dilution au 1/500e, la couleur est d'un bleu franc ; avec 1/2,000^e, elle est encore bleu légèrement verdâtre ; la limite de sensibilité est d'environ 1/10,000^e.

Cette réaction est caractéristique des dérivés pyruviques ; elle ne se produit pas avec les aldéhydes, les acétones, l'éther acétylacétique, les dérivés phénylglyoxyliques.

Les amines grasses agissent sur le nitroprussiate additionné d'acide pyruvique et déterminent l'apparition rapide d'une colo-

ration violet foncé qui, par addition d'acide acétique, vire au bleu, puis disparaît rapidement.

La réaction des amines grasses diffère de celle de l'ammoniaque en ce que la coloration apparaît plus rapidement, mais est beaucoup plus fugace, surtout en présence d'acide acétique ; tandis que, pour l'ammoniaque, c'est en présence d'un peu de cet acide que le réactif a sa plus grande sensibilité. X. R.

Dosage de l'indican dans l'urine. — M. AMANN (*Journal des Connaissances médicales* du 17 septembre 1897). — Les méthodes proposées jusqu'ici pour le dosage de l'indican dans l'urine reposent sur la formation d'indigo par oxydation de l'indoxyle contenu dans l'urine à l'état d'acide indoxylsulfurique, et les réactifs qui ont été proposés pour produire cette oydation sont nombreux : hypochlorites, hypobromites, permanganate de potasse. Or, les hypochlorites et les hypobromites détruisent l'indigo formé, lorsqu'ils sont en excès; le permanganate présente l'inconvénient de colorer le liquide. M. Loubiou a proposé récemment l'eau oxygénée (1); l'emploi de ce réactif est commode et sûr, mais il se conserve mal et son titre baisse assez rapidement.

M. Amann obvie à ces divers inconvénients en utilisant la propriété que possèdent les persulfates alcalins d'oxyder énergiquement les matières organiques en dégageant de l'ozone. Il donne la préférence au persulfate de sodium, qu'il emploie en solution aqueuse à 10 p. 100 ; cette solution se conserve facilement.

Le mode opératoire adopté par M. Amann est le suivant : on prend 20 cc. d'urine, auxquels on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, puis 5 cc. environ de chloroforme et, enfin, 5 cc. de solution de persulfate de sodium ; on agite en retournant le tube, de manière à diviser le chloroforme sans l'émulsionner ; on laisse reposer ; l'indigo formé se dissout dans le chloroforme, qu'il colore plus ou moins fortement.

L'emploi de SO^4H^2 est préférable à celui de HCl, attendu que, en présence de ce dernier, les persulfates dégagent du chlore, qui peut produire la suroxydation et la décoloration de l'indigo.

D'après M. Amann, son procédé permet de déceler des quantités d'indican dont les autres réactifs sont impuissants à révéler la présence.

Les persulfates présentent, sur les hypochlorites, l'avantage de ne pas précipiter l'albumine, ce qui dispense d'éliminer cette substance lorsqu'on a à essayer une urine albumineuse.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, page 190.

Les persulfates produisent les mêmes pigments rouges et violets que les hypochlorites, par oxydation plus ou moins complète du scatoxyle; ces pigments, peu solubles dans le chloroforme, colorent la couche du liquide au-dessus de ce dernier; l'intensité plus ou moins considérable de cette coloration rouge et violette permet d'évaluer approximativement la quantité de scatol contenu dans l'urine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du phosphore dans l'acier.— MM. E. D. CAMPBELL et S. C. BABCOCK (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 786). — Les solutions employées dans ce procédé sont : 1° une solution d'H Cl à 2 p. 100; 2° une solution de perchlorure de fer correspondant à 32 gr. 60 de fer par litre et contenant 100 cc. d'HCl libre.

Mode opératoire. — On introduit dans un vase d'Erlenmeyer 5 gr. de limaille d'acier avec 35 gr. de bichlorure de mercure en poudre et 100 cc. d'H Cl à 2 p. 100, puis on bouche le vase. On laisse reposer, en agitant de temps en temps, pendant une heure et demie, jusqu'à dissolution complète. On filtre et on lave le mercure précipité à quatre reprises, avec de l'eau chaude. Cette opération se fait parfaitement à l'aide d'un disque en porcelaine, perforé, d'environ 0 m. 04 de diamètre et posé dans un entonnoir. On place dessus deux disques en papier filtre, l'un ayant les mêmes dimensions, l'autre un peu plus grand, puis on recouvre d'une mince couche d'amiante finement divisée.

On ajoute aux filtres et aux eaux de lavage (environ 200 à 250 cc.) 5 cc. de solution de chlorure ferrique et 15 cc. d'une solution d'acétate d'ammoniaque (400 gr. dans 800 cc. d'eau). On chauffe presque à l'ébullition ; le phosphate de fer se précipite. On filtre et on laisse le précipité s'égoutter, sans le laver.

L'acétate basique de fer, contenant le phosphate de fer, est redissous dans 20 cc. d'$Az O^3 H$ concentré; la solution est diluée et le phosphore précipité sous forme de phosphomolybdate. On sèche à 120 degrés et on pèse. P. T.

Dosage du phosphore dans l'acier. — M. R. W. MAHON (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 792). — Dans un vase d'Erlenmeyer, on introduit 70 cc. d'eau, 30 cc. $Az O^3 H$ (D = 1.40) et 4 gr. de copeaux d'acier, puis on chauffe. La dissolution étant opérée, on ajoute 3 cc. d'une solution titrée de permanganate de potasse et on fait bouillir jusqu'à disparition de la coloration

*

rose. On ajoute 10 cc. d'H Cl (D = 1.20); on fait bouillir; puis on laisse reposer quelques instants et on ajoute un mélange de 50 cc. de molybdate d'ammoniaque et de 10 à 15 cc. d'ammoniaque (D = 0.90). On verse ce mélange au milieu du vase conique et non sur les côtés. On agite pendant environ un quart de minute. On filtre et on lave à l'eau froide rapidement. On introduit le filtre contenant le précipité dans un petit vase contenant au préalable une quantité mesurée de potasse caustique titrée. On ajoute de la phénolphtaléine, et on titre l'excès de potasse caustique par un acide titré.

La température de la solution au moment de l'addition du molybdate est d'environ 105 degrés; celle du mélange doit être d'environ 60 degrés. P. T.

Dosage de la silice dans les scories. — M. H. MEEKER (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 370). — Depuis longtemps, on a reconnu que la silice n'est pas complètement insolubilisée par une seule et même, dans certains cas, par plusieurs évaporations à sec en présence d'HCl.

L'auteur propose la méthode suivante :

On place 0 gr. 5 de scorie finement pulvérisée, dans une capsule de porcelaine. On recouvre d'eau froide. On agite pour délayer la masse et empêcher les grumeaux de se former. On ajoute ensuite 10 cc. d'H Cl et on agite soigneusement et rapidement.

Dès que l'attaque semble terminée et avant que la masse ne soit prise en gelée, on ajoute 40 cc. de SO^4H^2 concentré ; on agite et on recouvre la capsule d'un entonnoir. On chauffe ensuite sur une toile métallique jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir ; on lave l'entonnoir ; on ajoute 10 cc. d'H Cl et on étend d'eau. On fait bouillir doucement pendant une minute. On filtre ; on lave avec H Cl bouillant (D = 1.10), puis à l'eau bouillante. Enfin, on sèche et on calcine la silice.

La silice obtenue est absolument exempte de sulfate de chaux, elle est dure et très douce et, après calcination, n'est pas hygroscopique. P. T.

Modification de la méthode Gay-Lussac pour le dosage de l'argent. — M. A. E. KNORR (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 814). — On pèse 1 gr. de l'alliage et on l'introduit dans un flacon bien bouché, puis on additionne d'AzO^3H dilué de 2 fois son volume d'eau distillée, exempte de chlore, et on chauffe jusqu'à complète disparition de vapeurs nitreuses. On dissout de la même manière deux prises d'épreuve d'argent pur. Lorsque les vapeurs nitreuses ont disparu, on ajoute assez d'eau pour empêcher la cristallisation du nitrate d'argent et 100 cc.

de solution titrée de chlorure de sodium. On bouche ensuite la fiole et on l'agite jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit complètement rassemblé. On filtre ; on ajoute 5 cc. de solution d'alun de fer et d'ammoniaque et on titre la quantité d'argent restant par une solution de sulfocyanure de potassium.

L'auteur, au lieu de terminer le dosage avec une liqueur décime de chlorure de sodium, emploie la méthode de Volhard, en se servant d'un sel ferrique comme indicateur. La solution de sulfocyanure de potassium est titrée avec de l'argent pur, de façon que 1 cc. corresponde exactement à 0 gr. 001 d'argent.

P. T.

Dosage du vanadium. — MM. P. E. BROWNING et R. J. GOODMAN (*Amer. Journ. Scien.*, 1896, p. 355). — La méthode est basée sur le dosage de l'acide vanadique au moyen d'une solution titrée d'iode, après réduction préalable par ébullition en présence de l'acide tartrique.

L'expérience a montré qu'à froid, les acides tungstique et molybdique ne sont pas réduits par l'acide tartrique, et que l'acide tungstique n'est pas transformé par ébullition en présence soit d'acide tartrique, soit d'acide oxalique ou citrique, tandis que, dans ces conditions, l'acide citrique réduit facilement le vanadium.

Mode opératoire. — A une solution de vanadium, qui peut contenir aussi un molybdate ou un tungstate, on ajoute approximativement 1 gr. d'acide organique (oxalique, tartrique ou citrique) pour chaque décigr. de métal. On chauffe la solution à l'ébullition (à part le cas de l'acide tartrique en présence de molybdates). Dans ce cas, on laisse en digestion pendant quinze à vingt heures. On ajoute ensuite au liquide froid 5 gr. de bicarbonate de potasse pour chaque gr. d'acide employé. On verse ensuite un excès connu de solution d'iode et on dose cet excès avec une solution titrée d'acide arsénieux. P. T.

Dosage colorimétrique de faibles quantités d'acide nitreux. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. Analyt. Chemie*, 1897, 36, p. 306). — L'auteur a publié déjà un procédé de recherche qualitative de l'acide nitreux, basé sur l'action de l'acide nitreux sur l'acide naphtionique (1).

Pour appliquer cette réaction au dosage colorimétrique, on établit, de la façon suivante, un étalon colorimétrique, destiné à servir d'unité de comparaison :

0 gr. 406 de nitrite d'argent pur et sec sont dissous dans de

(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 193.

l'eau chaude. On ajoute un faible excès de chlorure de sodium et, après refroidissement, on complète le volume d'un litre. Lorsque le précipité est déposé, on prend 100 cc. de la liqueur claire et on dilue à un litre avec l'eau distillée. De cette nouvelle liqueur, on prend 100 cc. (qui correspondent à 0.001 d'acide nitreux Az^2O^3), que l'on met dans un ballon ; on ajoute une pincée d'acide naphtionique cristallisé et 5 à 6 gouttes d'HCl ; on agite fortement et, finalement, on alcalinise avec 30 gouttes d'ammoniaque concentrée. Il se développe une coloration rose, dont l'intensité peut servir de type.

Pour déterminer l'acide nitreux dans une eau, on opère sur 100 cc. et on procède comme ci-dessus. C. F.

Dosage des nitrites et de l'acide nitreux. — M. B. GRUTZNER (*Archiv der Pharm.*, 1897, 235, p. 241). — On peut utiliser, pour ce dosage, la réaction qui a lieu entre l'acide nitreux et l'acide chlorique. Si l'on ajoute à une solution étendue de nitrites, du chlorate de potasse et du nitrate d'argent, et qu'on acidifie ensuite par AzO^3H, il se forme immédiatement un précipité de chlorure d'argent, suivant les équations suivantes :

$$3\ AzO^2H + ClO^3H = 3\ AzO^3H + HCl$$
$$HCl + AzO^3Ag = AgCl + AzO^3H$$

Dans la pratique, on opère sur une solution contenant 0.2 à 0.4 de nitrite par litre. On y ajoute (à 500 cc.) 0 gr. 500 de chlorate de potasse pur exempt de chlorure, une quantité connue de nitrate d'argent N/10, et on acidifie fortement par AzO^3H. Le mélange est agité fréquemment pendant quelque temps, puis titré par la solution N/10 de chlorure de sodium. On calcule ainsi la quantité de nitrate d'argent correspondant aux nitrites ; 1 cc. de nitrate d'argent N/10 = 0.0142 AzO^2H ou 0.0114 Az^2O^3.

Dosage de l'acide nitreux dans l'acide nitrique fumant. — AzO^3H fumant rougeâtre est une solution d'Az^2O^4 dans AzO^3H fort. On peut y doser l'acide nitreux, en lequel l'acide hypoazotique se transforme lorsqu'on dilue l'acide fumant. Pour effectuer ce dosage, il faut, tout d'abord, diluer 5 cc. d'acide dans trois quarts de litre d'eau froide, en agitant convenablement pour éviter le dégagement de chaleur qui détruit facilement le produit de la réaction. On titre ensuite comme ci-dessus. Les diverses phases du dosage sont exprimées par les équations suivantes :

$$3\ Az^2O^4 + 3\ H^2O = 3\ AzO^3H + 3\ AzO^2H$$
$$3\ AzO^2H + ClO^3H = 3\ AzO^3H + HCl$$
$$HCl + AzO^3Ag = AgCl + AzO^3H$$

1 cc. N/10 AzO^3Ag correspond à 0.0276 Az^2O^4. C. F.

Dosage du ferrocyanure de potassium. — M. W. KISTIAKOYSKY (*Journ. Soc. physico-chim. russe*, 1897, p. 362). — Dans la méthode de dosage du cyanure jaune par les sels d'argent en présence du chromate de potasse comme indicateur, l'auteur conclut que, pour arriver à des résultats exacts, il faut :

1° N'arrêter le dosage que lorsque la couleur, ou plutôt la teinte rougeâtre produite, s'est maintenue pendant une demi-minute, et cela, parce que la double décomposition entre le chromate d'argent et le cyanure est relativement lente.

2° Dans la vérification du premier titrage, ou bien lorsque l'on connaît approximativement le titre, il convient de n'ajouter l'indicateur que vers la fin du titrage, car les apparitions et les disparitions successives de la teinte rougeâtre finissent par fatiguer l'œil et en fausser le jugement. F. S.

Dosage volumétrique du groupe AzO^2 dans les composés organiques. — MM. W. YOUNG et R. E. SWAIN (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 812). — Les auteurs ont plus particulièrement appliqué leur méthode au dosage du groupe AzO^2 dans la dinitrobenzine.

Cette méthode nécessite l'emploi d'une solution titrée d'iode et d'une solution diluée de chlorure stanneux, de concentration telle que 1 cc. soit à peu près équivalent à 3 cc. de solution d'iode.

Mode opératoire. — On pèse un poids déterminé de dinitrobenzine, recristallisée au préalable dans l'alcool. On l'introduit dans un vase conique de 500 cc. On dissout dans 10 à 15 cc. d'alcool. On remplit la fiole de CO^2 à l'aide d'un générateur quelconque, puis on ajoute un excès de 10 à 20 cc. de solution de chlorure stanneux. La réduction de la dinitrobenzine est accélérée par le passage dans le liquide d'un courant lent de CO^2, en même temps que la fiole est chauffée au bain-marie. Dans ces conditions, la réduction est complète au bout d'une heure et demie à deux heures.

L'addition de 20 à 25 cc. d'HCl concentré paraît diminuer le temps de la réduction.

L'excès de chlorure stanneux est ensuite titré avec la solution d'iode.

Les réactions qui ont lieu peuvent se représenter par les équations suivantes :

$$R\,AzO^2 + 3\,SnCl^2 + 7\,HCl = R\,AzH^2.HCl + 3\,SnCl^4 + 2\,H^2O$$
$$2\,SnCl^2 + 4\,I = SnCl^4 + SnI^4.$$

P. T.

Analyse des savons. — M. R. MORESCHINI (*Annales du laboratoire central des douanes*, Rome, 1897, pag. 107). — On peut avoir à rechercher : 1° la nature des matières premières employées dans la fabrication d'un échantillon de savon ; 2° la proportion de ces matières. La deuxième partie du problème ne peut être résolue que si les substances sont de composition similaire, ou si l'on remet en même temps au chimiste un échantillon des matières premières employées à la fabrication.

Les déterminations à faire sont les suivantes : 1° dosage des acides gras ; 2° chiffre d'acidité et indice d'iode des acides gras ; 3° dosage des acides gras volatils (indice Reichert-Meissl).

La présence de la résine modifiant les méthodes d'analyse, il faut d'abord faire le dosage de la résine.

Calcul de l'analyse. — L'auteur a établi d'abord, pour les corps gras employés, l'acidité et l'indice d'iode des acides gras. Il a trouvé :

	Acidité	Indice d'iode
Acides gras de l'huile de ressence.	195	60.8
— — de coco . .	260	8.5
— du suif.	200	40.0

Soit H la quantité d'acides gras contenus dans le savon analysé.

A le nombre d'acidité (milligr. de potasse saturant 1 gr. d'acide gras libres).

B l'indice d'iode (iode absorbé par 100 gr. d'acide gras.)

x la quantité d'huile de ressence.

y — — de coco.

z — de suif.

En posant H = 100, on peut écrire :

$$100 = x + y + z$$
$$100\ A = 0.195\, x = 0.260\, y + 0.200\, z$$
$$100\ B = 60.8\, x + 8.5\, y + 40\, z$$

D'où les valeurs de x, y, z :

$$x = \frac{42000\ A + 80\ B - 11600}{13.9}$$
$$y = \frac{8000\ A + 2\ B - 1680}{4.17}$$
$$z = 100 - x + y$$

Les valeurs ci-dessus, puisque H = 100, donnent la quantité respective des acides gras de l'huile de ressence, de l'huile de coco et du suif, qui entrent dans 100 parties d'un mélange des acides gras purs.

Si l'on rapporte alors les valeurs de x, y et z à la valeur réelle de H, qui est le nombre de Hehner (acides gras fixes) obtenu dans l'analyse, on trouve la proportion de chacun des corps gras :

Exemple : on a trouvé H = 57.48 p. 100 (acides gras).
A = 0.218
B = 39.13

Ces résultats donnent $x = 48.63$; $y = 34.13$; $z = 16.24$

D'où $x = 27.95$ p. 100 de savon.
$y = 19.63$ — —
$z = 9.34$ — —

Le savon marbré analysé ci-dessus avait pour composition :

Suif 100 ; huile de ressence, 328 ; soude à 24° Bᵉ, 650 ; silicate de soude, 65 ; talc, 25 ; outremer, 1.50 ; huile de coco, 237 ; ce qui correspond à :

	Calculé	Trouvé
Huile de ressence	28.33	27.95
— de coco	20.49	19.63
Suif	8.66	9.34

Le savon vert extra première étant formé de : suif, 40 ; huile de ressence, 125 ; colophane, 100, le calcul devient :

H = quantité d'acides gras privés de résine.
I = leur indice d'iode.
x = l'huile de ressence.
y = le suif.
Pour H = 100.

$$100 = x + y.$$

$$100\,\mathrm{I} = 60\,x + 40\,y.$$

$$\text{D'où } x = \frac{100\,\mathrm{I} - 4000}{20} \qquad y = \frac{6000 - 100\,\mathrm{I}}{20}$$

Le savon jaune étant formé de : suif, 100 ; huile de palme, 100 ; résine, 200 ; soit H la quantité d'acides gras privés de résine ; I l'indice d'iode ; x l'huile de palme ; y le suif ; soit 53.4 l'indice d'iode de l'huile de palme ; pour H = 100.

$$100 = x + y$$

$$100\,\mathrm{I} = 53.4\,x + 40\,y$$

$$\text{D'où } x = \frac{100\,\mathrm{I} - 4000}{13.4} \qquad y = \frac{53.40 - 100\,\mathrm{I}}{13.4}$$

A. D.

Recherche du chloroforme en toxicologie. — M. SEYDA (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1897, p. 552). — L'auteur utilise, pour la recherche du chloroforme, une réaction reposant sur la formation d'acide rosolique (coloration rouge en chauffant en présence de résorcine et d'alcali). Cette réaction peut servir de dosage colorimétrique. Comme liqueur de contrôle, il emploie une solution d'hydrate de chloral.

La liqueur de contrôle se prépare en dissolvant 1 gr. 4 d'hydrate de chloral (correspondant à 1 gr. de chloroforme) dans un

litre d'eau. Pour l'emploi, on dilue cette solution au dixième, de sorte que 1 cc. correspond à 0.0001 de chloroforme.

10 cc. de cette liqueur sont chauffés à 80 degrés dans un tube avec 2 cc. d'une solution de résorcine et 1 cc. de soude à 25 p. 100. Au bout de dix minutes, la coloration rose apparaît. Elle doit persister pendant douze heures.

La coloration est rouge foncé avec 10 cc.; rose avec 5 cc.; rosâtre brun avec 1 cc.

On peut donc déceler le chloroforme facilement dans ses dilutions à 1 : 10,000.

Pour la recherche du chloroforme dans les organes, ceux-ci sont traités par l'acide tartrique et distillés par un courant de vapeur d'eau. La quantité de chloroforme ingérée, en cas de mort, passe généralement dans les 20 premiers cc. On étend ces 20 cc. à 50 cc. et on emploie 10 cc. de ce liquide pour la recherche. La coloration obtenue est comparée à celle donnée par la liqueur de contrôle pour juger de la proportion de chloroforme.

C. F.

Liquide éclaircissant pour les coupes microscopiques. — M. W. KIBBY (*Pharmaceutical Journ.*, p. 193).

Glycérine.	2	parties.	
Eau distillée	1	—	5
Solution de potasse (Brit. Ph.). .	0	—	5

Cette solution présente en même temps les propriétés réfringentes de la glycérine et l'action éclaircissante de la potasse.

Recherche de l'aldéhyde formique dans les produits alimentaires. — M. JORISSEN (*Journ. de pharm. de Liège*, septembre 1897, p. 257). — L'auteur, après avoir passé en revue les divers procédés connus pour la recherche de l'aldéhyde formique, fait remarquer que la plupart des réactions utilisées pour cette recherche ne sont pas spécifiques du formol, mais sont communes à plusieurs composés aldéhydiques. Il fait observer que la méthode de Hehner est spécifique du formol. On sait que cette méthode consiste à faire agir l'acide sulfurique légèrement ferrugineux en présence de lait et d'aldéhyde formique. On obtient ainsi une teinte bleue, que ne donnent ni l'aldéhyde éthylique, ni l'acroléine, ni le furfurol. Bien que, dans ces conditions, certaines aldéhydes provoquent l'apparition de certaines colorations spéciales, la teinte bleue semble, jusqu'à présent, caractéristique du formol. Comme on le sait, on peut avantageusement remplacer le lait par une solution de peptone.

L'auteur cherche à modifier la réaction de Hehner en rempla-

çant, dans la réaction, le lait ou la peptone par d'autres corps, et notamment par certains alcaloïdes.

Si l'on introduit dans une petite capsule de porcelaine une parcelle de chlorhydrate de morphine, puis une dizaine de gouttes de SO^4H^2 concentré et pur, et qu'enfin on touche le liquide incolore avec une baguette de verre préalablement plongée dans une solution même très diluée de formol, il se produit une magnifique coloration pourpre, passant au bleu indigo. La réaction est encore plus nette quand on emploie SO^4H^2 moins concentré (1 partie d'eau pour 6 parties d'acide); quand on place par exemple, sous une cloche, un verre de montre renfermant quelques gouttes de la solution officinale de formol et, à côté de ce verre de montre, un couvercle de creuset en porcelaine dans la partie concave duquel on a introduit une parcelle de chlorhydrate de morphine avec 10 gouttes de SO^4H^2, à la concentration indiquée ci-dessus, le mélange ne tarde pas à prendre la teinte pourpre passant au bleu. Cette réaction ne se produit pas avec l'aldéhyde éthylique, l'acroléine et le furfurol.

En employant ce nouveau réactif, l'auteur a constaté que le formol prend naissance dans des conditions très variées et qu'il constitue un produit accessoire se produisant fréquemment dans l'économie domestique ou dans l'industrie; c'est ainsi que la combustion incomplète de l'alcool éthylique, la combustion d'une mèche de coton, de papier à filtre, etc., donnent lieu à la production de formol.

En résumé, l'auteur conclut que, jusqu'à présent, la recherche du formol dans les produits alimentaires n'a pas été suffisamment étudiée pour que l'on puisse considérer les réactions indiquées comme suffisamment caractéristiques, l'aldéhyde formique semblant prendre naissance dans des conditions qui se réalisent fréquemment, soit dans l'économie domestique, soit dans la fabrication des produits alimentaires.

La plus grande réserve s'impose donc aux chimistes, lorsqu'il s'agit de conclure à l'addition de formaline aux denrées et aux boissons. X. R.

Dosage des phénols de l'urine. — M. AMAM (*Rev. médic. suisse romande*, XVI, p. 657, d'après *Journ. de pharm.*, 15 octobre 1897, p. 361). — L'auteur dose les phénols colorimétriquement, ce qui ne demande qu'une heure.

Il utilise, à cet effet, deux réactions des phénols, obtenues, l'une au moyen du réactif de Millon, qui donne une coloration rouge cerise à chaud, l'autre, plus caractéristique et plus sensible, qui consiste à faire agir l'acide paradiazobenzolsulfonique sur les phénols en solution alcaline ; il se forme, dans ces conditions, des

azobenzolphénolsulfonates acides ou neutres, dont la couleur varie du jaune orange au rouge foncé, suivant les phénols.

Les deux réactions ci-dessus ne peuvent se faire directement sur l'urine : il faut, d'abord, mettre les phénols en liberté en décomposant les phényl et crésylsulfates par SO^4H^2 et en distillant.

Le réactif de Millon se conserve indéfiniment, mais il exige l'emploi de la chaleur, et la coloration qu'il donne s'altère assez rapidement.

La solution d'acide diazobenzolsulfonique, dans l'eau distillée, doit être faite au moment de l'emploi, et sa réaction exige l'emploi d'une solution de carbonate de soude, mais elle se fait à froid et la coloration persiste pendant un temps très long.

X. R.

Séparation et recherche des acides lactique, butyrique et valérianique dans les boissons fermentées. — M. SCHNEIDER (*Zeits. f. angew. Mikroscopie*, 1897, p. 45). — A cet effet, Schneider (de Berlin) emploie la distillation dans un courant de vapeur d'eau. L'acide butyrique et l'acide valérianique passant dans le distillatum, l'acide lactique reste dans le résidu. On arrête la distillation quand le liquide passe inodore.

On évapore le distillat avec du carbonate de chaux jusqu'à sec et on traite par l'alcool (le formiate et l'acétate de chaux sont insolubles dans l'alcool). On peut aussi simplement concentrer et filtrer. La solution alcoolique ou le filtrat, suivant le cas, sont traités par le nitrate de zinc, qui précipite l'acide valérianique à l'état de sel de zinc, sous la forme de petites tablettes cristallines, souvent disposées en sphéroïdes épineux et qui peuvent être lavées sur le filtre avec de l'eau. Puis, dans le liquide filtré, on précipite l'acide butyrique par le nitrate de cuivre. Le butyrate de cuivre, précipité d'abord en flocons, devient cristallin par l'addition d'une goutte d'alcool, et, si on l'examine à un faible grossissement, il apparaît sous la forme d'hexagones colorés en vert; le valérianate de cuivre se présente sous forme de petites tables de couleur vert sombre, rectangulaires.

Les sels de cuivre des acides butyrique et valérianique peuvent être séparés par l'eau froide, dans laquelle le valérianate est difficilement soluble. Enfin, l'acide valérianique peut encore être précipité du distillatum primitif par le chlorure de sodium sous forme de gouttelettes huileuses.

Pour reconnaître l'acide lactique, on concentre, dans le ballon à distiller, le liquide restant, après y avoir ajouté de l'oxyde de zinc; on reprend par l'eau chaude et on filtre. Le filtrat concen-

tré laisse séparer du lactate de zinc à l'état cristallin connu et caractéristique. On prend quelques centigr. de ce lactate, et, pour l'identifier, on ajoute une ou deux gouttes d'acide phosphorique, et l'on extrait par l'éther. L'acide lactique libre passe dans l'éther; on laisse évaporer dans un verre de montre et on obtient l'acide comme résidu. A ce résidu, on ajoute une goutte d'acétate de plomb et une goutte d'acétate de cobalt. Dans les solutions étendues, on procède un peu différemment : on ajoute d'abord une goutte d'acétate de plomb ; on évapore le plus possible en observant toutefois que la liqueur reste claire ; un petit cristal d'acétate de cobalt donne alors un précipité de lactate de cobalt et de plomb.

Ce sel est en forme de tables hexagonales presque incolores, dont les angles se terminent très souvent en pointes fines. Il est légèrement lévogyre. Le lactate de cobalt forme ordinairement des aiguilles hexagonales de couleur rouge, avec d'autres angles que les premiers, beaucoup plus difficiles à obtenir cristallisées que le sel double de cobalt et de plomb. C. F.

Recherche des graisses étrangères dans le saindoux et dans le beurre. — M. C. B. COCHRAN (*Journ. of. Amer.. Chem. Soc.*, 1897, p. 796). — Pour déceler la graisse de bœuf dans le saindoux, on emploie le procédé suivant : dans un tube jaugé et muni d'un robinet, on introduit 2 cc. de la graisse suspecte fondue et on ajoute 22 cc. d'alcool amylique.

On chauffe à environ 38 degrés, puis on laisse refroidir à une température de 16 à 17 degrés. Cette dernière température est maintenue trois à quatre heures, temps pendant lequel il se forme un dépôt caractéristique pour chaque graisse. Ensuite on filtre et on prélève une partie du précipité que l'on dissout dans un tube à essai, à l'aide d'éther. L'extrémité du tube est fermée par un tampon d'ouate et les cristaux qui se forment sont examinés au microscope.

Un échantillon de saindoux, contenant 10 p. 100 de graisse de bœuf, donne, par ce procédé, une abondante cristallisation. La quantité du dépôt obtenu varie pour chaque graisse.

Un échantillon de graisse de bœuf donne un dépôt occupant un volume d'environ 16 cc., l'oléostéarine donne un dépôt remplissant le tube jusqu'au niveau du liquide.

Le saindoux pur ne donne, dans aucun cas, plus de 4 cc. de dépôt.

L'examen des beurres ou des oléomargarines se fait de la même manière, mais en n'ajoutant que 8 cc. d'alcool amylique à 2 cc. de la matière grasse filtrée. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Essais des minerais par la voie sèche, par L. Campredon, chimiste métallurgiste (1 vol., chez Fayolle, 20, rue Turgot, Paris). — L'analyse par voie humide a fait tant de progrès que les essais par la voie sèche ont été quelque peu délaissés ; cela nous paraît regrettable, car les essais des minerais par la voie sèche, étant souvent la reproduction des procédés employés industriellement, peuvent fournir, dans beaucoup de cas, des renseignements très utiles aux métallurgistes.

Le livre que M. L. Campredon vient de publier sur ce sujet est simple et très pratique ; l'auteur a consacré un chapitre à chacun des métaux les plus importants, classés par ordre alphabétique ; les procédés qu'il décrit peuvent être appliqués en toute confiance.

Le travail de M. Campredon sera bien accueilli des chimistes et des métallurgistes ; il suffit, en effet, de le consulter pour être renseigné, d'une façon très pratique, sur le procédé qu'il convient d'adopter, suivant la nature de chaque minerai. Ferdinand Jean.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 13 mai 1897 au 22 mai 1897 (1).

266.900. — 13 mai 1897. — **Von der Linde.** — Procédé de traitement de l'oxyde d'étain à l'état de poudre, de boue ou de pâte.

266.953. — 15 mai 1897. — **Otto.** — Appareil à électrodes mobiles pour la production de l'ozone et autres applications.

267.112. — 22 mai 1897. — **Jolicard.** — Nouveau procédé de fabrication du carbonate de soude, dit : « procédé thermochimique ».

267.150. — 20 mai 1897. — **Société L. Büchoner.** — Nouveau procédé pour fabriquer des phosphates alcalins.

267.165. — 21 mai 1897. — **Lederer.** — Procédé pour extraire de mélanges les éthers de phénol hydroxylés.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

MM. Ch. Delacre et C[ie], de Bruxelles, demandent, comme chef de laboratoire, un **PHARMACIEN-CHIMISTE** très au courant de l'analyse des denrées alimentaires et des préparations pharmaceutiques. — Ne se présenter qu'avec d'excellentes références et indiquer les émoluments désirés. — *Urgence.*

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. Crinon.

10941. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouveau mode d'appréciation du lait ; Action du lait sur le carmin d'indigo ;

Par M. L. VAUDIN.

I — Si l'on ajoute à du lait quelques gouttes d'une solution de carmin d'indigo pour donner au liquide une teinte bleu pâle, on s'aperçoit, au bout de quelque temps, que cette coloration est détruite. M. le professeur Duclaux, qui, le premier, a attiré l'attention sur ce phénomène, l'attribue aux bactéries du lait. Ces bactéries que le lait contient dès l'origine sont aérobies et manifestent leur action réductrice en transformant la matière colorante en indigo blanc.

Dans du lait traité comme il vient d'être dit, si l'on fait passer un courant d'air, la teinte bleue reparaît aussitôt. On peut renouveler cette expérience un certain nombre de fois sur le même lait et l'on remarque à chaque opération que le temps écoulé entre le moment précis de la décoloration devient de plus en plus court. La rapidité avec laquelle la couleur est détruite croît rapidement avec la température, et cette nouvelle constatation nous amène à supposer que le phénomène a bien pour cause principale, sinon unique, la vie et la multiplication des microbes.

Quelques auteurs, sans nier l'action des bactéries, pensent que les matières albuminoïdes jouent un rôle important dans le phénomène.

II — Il importait, pour l'application que je ferai plus loin de l'action du lait sur l'indigo, de déterminer si la seconde hypothèse est fondée. Dans ce but, j'ai effectué les expériences ci-dessous :

A — Lait trait le 23 mars à six heures et demie du matin. — Température du laboratoire : 14 à 15 degrés.

Essai I.	Heure de la coloration..............	8 h. 1/2 matin.
	Acidité évaluée en A. lactique.......	1 gr. 3 par litre.

Dans un flacon de 100 cc. à large ouverture, on verse avec un compte-gouttes normal *cinq gouttes* d'une *solution* d'*indigotine pure* (sulfindigotate de potasse — carmin d'indigo sec) au millième ; on remplit avec du lait, récemment trait dans les conditions habituelles de propreté ; on bouche exactement au moyen d'un bouchon de liège paraffiné et on conserve à la lumière diffuse.

Le reste de la traite est conservé à l'air libre dans une terrine pour servir dans les essais suivants.

La décoloration est complète le lendemain matin entre huit et neuf heures; elle a donc exigé environ vingt-quatre heures.

Essai II.	Heure de la coloration...............	midi.
	Acidité............................	1.3

La décoloration s'est faite dans la nuit, elle a donc duré moins de vingt heures.

Essai III.	Heure de la coloration..............	3 heures, soir.
	Acidité............................	1.3

La décoloration s'est faite dans la nuit, elle a donc duré moins de dix-sept heures.

Essai IV.	Heure de la coloration..............	8 heures, soir.
	Acidité............................	1.4

La décoloration s'est faite dans la nuit, elle a donc duré moins de douze heures.

Essai V.	Heure de la coloration..............	8 h. 1/2.
24 mars.	Acidité (acide libre = environ (0.35)..	1.65

La décoloration a lieu en quelques minutes.

Essai VI.	Heure de la coloration..............	midi.
	Acidité............................	1.90

La décoloration s'effectue en quelques minutes.

De cette première série d'essais, nous retiendrons deux choses :

1° A la même température, la décoloration du carmin d'indigo est d'autant plus rapide que le lait est plus anciennement trait.

2° Lorsque l'action des ferments sur la lactose a produit quelques décigr. d'acide lactique par litre, la disparition de la couleur bleue s'opère en peu d'instants à la température ordinaire.

Il semble donc que c'est bien à l'action des micro-organismes du lait que la décoloration de l'indigo est due ; c'est, en effet, lorsque l'acide lactique produit par les ferments apparaît et s'accroît graduellement que le temps nécessaire à cette décoloration diminue.

Les objections suivantes peuvent être opposées à cette manière de voir. La destruction de la couleur peut provenir de l'action des matières protéiques modifiées sous l'influence des produits ou de la vie bactérienne ; ce fait paraît peu probable ; le serait-il qu'il ne ferait que confirmer, mais d'une façon indirecte, le rôle prépondérant des microbes. Ou bien les substances albuminoïdes agissent-elles à la longue concurremment avec les ferments figurés ? Pour se rendre un compte exact de la valeur de l'action des premières, nous avons plusieurs moyens : l'un d'eux consiste à opérer sur du lait frais et parallèlement sur des laits bouillis ou stérilisés, un autre à recueillir du lait directement dans des tubes stérilisés, après avoir lavé avec soin le pis de la vache.

B — Lait de la traite du matin — 15 mai. Température : 15 degrés.

Le lait a été coloré comme il est dit en A, à neuf heures du matin; le lendemain, à sept heures, il était redevenu blanc.

Le même lait, bouilli et refroidi à l'air libre, a été coloré, le 15 mai, à neuf heures du matin; il était décoloré le 17, vers huit heures.

La réduction de l'indigo s'est opérée deux fois plus vite dans le premier cas que dans celui-ci; le rôle de l'ébullition, en retardant l'évolution microbienne, est donc très apparent.

C — Lait de la traite du soir — 20 mai.

On recueille, dans quatre tubes stérilisés de 100 cc., du lait d'une vache dont on a lavé soigneusement les trayons; on colore avec la solution d'indigo et on porte les tubes bouchés au laboratoire, dont la température s'est maintenue pendant tout le temps de l'expérience entre 13 et 16 degrés.

L'un des tubes était décoloré le 1er juin, les autres l'ont été seulement le lendemain et le surlendemain. A cette époque, la crème rassemblée à la partie supérieure était envahie par des moisissures, indiquant que les tubes avaient été ensemencés pendant qu'on les avait remplis et colorés. Ainsi, malgré ce résultat, le lait recueilli dans des conditions aseptiques particulières a mis *dix* à *douze* fois plus de temps pour décolorer l'indigo, que le lait trait et conservé comme on le fait habituellement. (Essais A.)

On peut donc conclure, après ces expériences, que l'action des matières protéiques — si même elle existe — est fort peu importante, et que les micro-organismes du lait sont les principaux auteurs, sinon les seuls, de la décoloration de l'indigo.

III — Un lait frais pur est considéré comme *marchand* au moment où il est mis en vente, quand il peut supporter l'ébullition sans se coaguler.

Dans les conditions habituelles où le lait est recueilli et livré à la consommation, ce liquide ne conserve cette qualité que pendant très peu d'heures, surtout pendant l'été où la température favorise la multiplication des microbes. Tous les moyens employés — à l'exception du refroidissement — pour entraver le développement de ces derniers, sont condamnables; ils ne servent qu'à entretenir, chez ceux qui manipulent le lait, des habitudes de malpropreté très généralisées : ils permettent aux revendeurs, au moyen d'un peu de bicarbonate ou de borate de soude, de vendre comme lait frais un liquide trait souvent depuis vingt ou trente heures et déjà très peuplé de ferments. Un semblable aliment, destiné à la consommation journalière des jeunes enfants ou des malades, présente de graves dangers; et même

le lait non additionné d'alcalins ou d'antiseptiques, *mais sur le point de se coaguler par l'ébullition*, peut provoquer aussi des accidents.

L'ébullition seule ne nous renseignant pas d'une façon suffisante pour apprécier un lait au moment où il est vendu, j'ai été amené à appliquer à cette recherche l'action décolorante sur l'indigo que nous venons d'étudier.

Pour cela, un certain nombre d'échantillons ont été prélevés chez divers marchands de lait, à des heures différentes de la journée, et colorés comme il a été indiqué.

Le temps nécessaire à la décoloration est, comme on le voit à la lecture du tableau ci-dessous, extrêmement variable, et témoigne des différences considérables qui existent entre ces laits au point de vue de leur teneur en micro-organismes.

Essai du lait. (Action sur le carmin d'indigo.)

NUMÉROS	TEMPÉRATURE	HEURE de la COLORATION.	HEURE de la DÉCOLORATION	TEMPS ÉCOULÉ	OBSERVATIONS.
1	15°	8 h. matin.	8 h. matin le lend.	1 jour.	Traite du matin.
2	15	11 h. matin.	6 h. soir.	7 h.	Traite de la veille au soir.
3	15	6 h. 1/2 soir.	2 h. soir.	1 h. 30′.	Même lait.
4	14	3 h. 10′ soir.	6 h. 1/4 soir.	3 h.	
5	14	10 h. matin.	Pendant la nuit.	< 15 h.	
6	13	10 h. matin.	Midi le lendemain.	26 h.	
7	14	5 h 1/4 soir.	6 h. 1/4 soir.	1 h.	
8	17	6 h. 20′ soir.	6 h. 50 soir.	30′.	
9	16	3 h. 1/2 soir.	10 h. matin.	19 h.	Additionné de bicarbonate.
10	15	5 h. soir.	9 h. 1/2 soir.	4 h. 1/2.	
11	16	9 h. matin.	Dans la nuit.	< 15 h.	
12	20	4 h. 1/2 soir.	4 h. 3/4 soir.	15′.	
13	17	4 h. 1/4 soir.	8 h. 3/4 soir.	4 h. 1/2.	
14	15	2 h. 1/2 soir.	6 h. soir.	3 h. 1/2.	
15	14	6 h. soir.	8 h. 1/2 soir.	2 h. 1/2.	

Ces essais ont été faits du mois de mars au mois de juin, à une époque où la température n'est pas très élevée ; dès qu'elle augmente, son influence se fait immédiatement sentir. (Echantillon XII — 12 juin.)

Au point de vue qui nous occupe, on remarque, d'une façon générale, que les laits vendus dans l'après-midi sont de mauvaise qualité ; ce n'est qu'exceptionnellement (échantillon XII) que l'on trouve du lait restant coloré un grand nombre d'heures. Ce dernier, d'après les renseignements pris, avait été trait à midi, tan-

dis que les autres provenaient de la traite du matin, à laquelle trop souvent on mélange celui de la veille au soir.

Or, ce qui aujourd'hui est l'exception, peut devenir la règle, si l'Administration, entrant résolument dans la voie qui lui est indiquée depuis quelques années déjà, condamne absolument l'emploi des alcalins et des antiseptiques, et interdit, en outre, la vente du lait dont l'action réductrice sur l'indigo est trop rapide.

La vérification du pouvoir décolorant peut se faire très facilement. Un agent désigné à cet effet prélèverait les échantillons de lait dans des flacons contenant la dose prescrite de solution d'indigo ; il inscrirait sur l'étiquette le nom du marchand, l'heure de la coloration et celle de la décoloration.

La fixation du temps minimum pendant lequel le lait doit rester coloré est une chose délicate, car on doit aussi tenir compte de la température. A mon avis, voici les règles qu'il convient de formuler ; le temps minimum pendant lequel un échantillon de lait reste coloré doit être de :

12 heures au-dessous de 15 degrés;
8 heures de 15 à 20 degrés;
4 heures au-dessus de 20 degrés.

Les résultats d'une semblable mesure ne se feraient pas longtemps attendre : les marchands, voyant leur commerce entravé, modifieraient leur installation, de manière que le lait se conserve plus longtemps ; de plus, ils rechercheraient les produits de cultivateurs fournissant un lait recueilli dans les meilleures conditions de propreté ; et de ce côté l'influence de la mesure proposée aurait une portée considérable sur laquelle j'insiste tout particulièrement, car elle atteindrait ainsi le producteur d'une façon indirecte. En l'adoptant, l'Administration contribuera pour une large part à diminuer la mortalité infantile, si meurtrière pendant les mois d'été ; elle assurera aux malades un aliment de bonne qualité, et ainsi elle accomplira un acte dont l'importance sociale ne saurait être discutée.

Dosage de l'acidité ou de l'alcalinité dans les produits très colorés;

Par M. Ferdinand JEAN

Il est souvent impossible de déterminer exactement, avec les indicateurs colorés, l'alcalinité ou l'acidité de certains produits très colorés, comme les encres, les cirages, etc.

Cette détermination peut s'effectuer de la manière suivante :

1° Si le produit a une réaction alcaline, on en distille un poids donné avec du sulfate d'ammoniaque, et l'on titre l'ammo-

niaque dégagée, dont la quantité permet de calculer l'alcalinité du produit en soude ou potasse, selon les indications de l'analyse qualitative ;

2° S'il s'agit de déterminer l'acidité du produit, on en distille dans l'appareil Schlœsing un poids donné avec du sulfate d'ammoniaque et 10 à 20 cc. d'alcali normal. On reçoit, dans 10 ou 20 cc. d'acide normal, l'ammoniaque dégagée par l'alcali que n'a pas saturé l'acide du produit et, de la quantité d'alcali normal nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide normal, après distillation, on calcule, suivant les indications fournies par l'analyse qualitative, l'acidité du produit en acide sulfurique chlorhydrique, etc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de traces de brome au moyen de la fluorescéine. — M. BAUBIGNY (*Comptes rendus* du 2 novembre 1897, p. 654). — Pour rechercher la présence de minimes quantités de brome dans un composé salin, l'auteur a pensé à utiliser la fluorescéine, que le brome transforme facilement en éosine ou dérivé tétrabromé. On peut reconnaître ainsi 0 gr. 001 de bromure alcalin dans 5 à 10 gr. de sel marin.

On prépare, d'abord, le papier à la fluorescéine de la manière suivante : la fluorescéine, obtenue en portant pendant trois heures à 190-200 degrés les proportions voulues d'acide orthophtalique et de résorcine, est purifiée, puis traitée par l'acide acétique pur à 40 ou 50 p. 100. Dans cette solution acétique filtrée, on plonge du papier écolier jusqu'à complète imbibition et on laisse sécher. Ce papier se conserve aussi bien que celui de tournesol. Pour l'employer, on le mouille et, à la moindre trace de brome, il prend une coloration rosée, qui tranche avec la nuance jaune de la portion non altérée.

Pour rechercher le brome dans le sel, on se sert du mélange oxydant et de l'appareil décrit précédemment par MM. Baubigny et Rivals (1). On place le papier de fluorescéine à l'extrémité du tube de dégagement.

Le procédé n'est pas applicable à un mélange de chlore et de brome libres, du moins si le chlore existe en grand excès. Dans ce cas, il se forme le dérivé chloré de la fluorescéine, qui est blanchâtre et sur lequel le brome n'a plus d'action.

Pour rechercher le brome, on peut opérer très simplement de la manière suivante : on traite dans un tube à essai une petite

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 425.

quantité du sel par 15 cc. d'une solution de sulfate de cuivre saturée à froid et 0 gr. 6 de permanganate, et on chauffe au bain-marie en plaçant à l'orifice du tube le papier de fluorescéine.

S'il y a des iodures, il suffit de les transformer en iodates, en chauffant la dissolution avec un peu de permanganate. L'iodate formé ne peut plus produire d'iode libre quand on ajoute ensuite le sel de cuivre.

X. R.

Appareil à lixiviation. — M. le Dr BARTHE (*Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux,* août 1897). — On a déjà proposé un certain nombre d'appareils à lixivier, destinés à suppléer le lixiviateur de Soxhlet; l'appareil qu'emploie M. Barthe, et dont il recommande l'usage aux pharmaciens, est assurément très simple et très pratique; chaque pharmacien peut le construire lui-même avec les éléments dont il dispose. Cet appareil peut servir au dosage du mercure dans l'onguent mercuriel, au dosage de l'iodoforme dans les gazes iodoformées, en un mot, à toute opération consistant à extraire d'une substance quelconque un principe soluble dans un des dissolvants connus (éther, alcool, chloroforme, sulfure de carbone, éther de pétrole, etc.), en se servant, comme véhicule extracteur, de celui de ces dissolvants dans lequel le principe à extraire est le plus soluble.

Voici la description du lixiviateur de M. Barthe : une petite allonge A′ pénètre dans une allonge A de plus grandes dimensions ; un petit tube de verre plein est interposé entre les deux allonges et descend, en s'incurvant légèrement, jusque dans le col de la plus grande; il est retenu à la petite allonge par son extrémité supérieure *r*, recourbée à la lampe en forme de crochet. De cette façon, les vapeurs du dissolvant, en sortant du ballon B, que l'on chauffe, passent dans l'interstice *i*, compris entre les deux allonges, et vont se condenser dans le récipient R, d'où elles retombent dans l'allonge A′, dans laquelle est placée la substance à lixivier. On emploie des bouchons de liège ou de caoutchouc, suivant le dissolvant.

Dosage du chlore et du brome dans un mélange de sels alcalins. — MM. BAUBIGNY et RIVALS (*Comptes rendus* du 26 octobre 1897, p. 607). — Les auteurs ont recherché les conditions les plus favorables au dégagement du brome au moyen des sels cuivriques et du permanganate de potasse. Ils ont suivi le mode opératoire décrit précédemment (1).

Il résulte de ces expériences qu'en dissolvant un poids de sel n'excédant pas 0 gr. 250 (ou tout au moins ne renfermant pas plus de chlore que n'en comporte 0 gr. 250 de NaCl) dans 100 cc. d'une solution contenant 15 à 16 p. 100 de sulfate de cuivre cristallisé et 7 à 8 p. 100 de permanganate, on peut effectuer la séparation complète du brome et du chlore, le premier de ces éléments étant seul mis en liberté.

X. R.

Impuretés des cuivres bruts. — M. SCHLAGDENHAUFEN (*Comptes rendus* du 18 octobre 1897, p. 573). — L'auteur a mis en évidence la présence de l'arsenic et de l'antimoine existant dans les cuivres bruts sous une forme facilement attaquable : si on laisse séjourner de la limaille de cuivre (cuivre du Chili et cuivre anglais de première fusion) dans de l'eau, pendant plusieurs jours, puis qu'on traite l'eau filtrée et acidifiée par un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité jaune. Si, après épuisement complet par l'eau chaude, on traite la limaille de cuivre par de la potasse ou par H Cl faible, on obtient, dans la liqueur filtrée, un précipité plus considérable de sulfures d'arsenic et d'antimoine. Cette expérience bien simple prouverait donc que les cuivres commerciaux renferment l'arsenic et l'antimoine sous forme d'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine. Cependant l'auteur ne pense pas pouvoir l'affirmer, d'autres expériences prouvant qu'il n'en est pas ainsi.

Si, d'autre part, on chauffe modérément, dans un tube à analyse organique, de la limaille de cuivre dans un courant de CO^2, on obtient une sublimation d'aiguilles, d'octaèdres et de prismes orthorhombiques très brillants, se dissolvant dans un mélange de H Cl et AzO^3H; cette solution fournit, par la mixture magnésienne, un abondant précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Dans la liqueur filtrée, débarrassée de l'excès d'ammoniaque et légèrement acidifiée, on a, par l'hydrogène sulfuré, un abondant précipité de sulfure d'antimoine.

Avec des cuivres d'autre provenance, l'auteur a obtenu un produit sublimé qui, dissous dans AzO^3H, a présenté tous les

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 425.

caractères de l'acide sélénieux (précipité rouge par l'acide sulfureux et production d'un anneau rouge par la sublimation du résidu sec en présence de chlorhydrate d'ammoniaque; les deux dépôts étant solubles dans le sulfure de carbone).

Enfin, un autre échantillon, chauffé au tube à analyse, a fourni un sublimé de sulfure de plomb sous forme de cristaux cubiques parfaitement nets. X. R.

Composition des avoines. — M. BALLAND (*Comptes rendus* du 18 octobre 1897, p. 579). — L'auteur constate que la composition des avoines est très variable et ne peut être représentée par une moyenne générale. Les chiffres suivants, fournis par l'examen d'un millier d'avoines récoltées ou importées en France de 1893 à 1897, montre l'importance de ces variations :

	Minimum	Maximum
Eau	9.80	17.00
Matières azotées	7.10	14.13
— grasses	2.89	6.82
— sucrées et amylacées	56.95	64.32
Cellulose	7.02	12.24
Cendres	1.88	6.90
Poids de l'amande	61.00	79.50
— de la balle	20.50	39.00
Poids moyen de 100 grains	1.80	4.32

L'auteur n'a pas trouvé d'alcaloïde spécial auquel on puisse attribuer les propriétés excitantes de l'avoine. Les effets constatés par M. Samson seraient vraisemblablement dus à une huile essentielle, qui accompagnerait en très faible quantité les matières grasses des avoines. X. R.

Dosage du sucre diabétique. — M. LANDOLPH (*Comptes rendus* du 26 octobre 1897, p. 612). — L'auteur confirme le fait qu'il a déjà signalé (1), à savoir que le pouvoir réducteur du sucre diabétique est double de celui du sucre de raisin. Il a examiné des urines diabétiques au polaristrobomètre de Pfister Streit, en déterminant en même temps les coefficients de réduction et le volume de CO^2 obtenu par la fermentation.

Il est arrivé aux résultats suivants :

1° Le polaristrobomètre indique seul la quantité réelle de sucre diabétique actif ;

2° Le coefficient de réduction donne une quantité double et même triple de sucre polaristrobométrique ;

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 311.

*

3° La fermentation décèle une quantité absolument variable de sucre diabétique, selon le temps écoulé entre la fin de la fermentation et la lecture du volume de CO^2 obtenu.

X. R.

Recherche de l'urobiline et des pigments biliaires. — M. LÉPINOIS (*Journ. de pharm. et de chimie*, novembre 1897, p. 389). — Le procédé classique de recherche de l'urobiline consiste à précipiter tous les pigments urinaires par le sulfate d'ammoniaque ajouté jusqu'à saturation au liquide acidulé avec quelques gouttes de SO^4H^2. Le coagulum est recueilli et traité par l'alcool absolu. La solution alcoolique donne un spectre caractéristique et devient, en outre, fluorescente avec le chlorure de zinc et l'ammoniaque en excès.

L'auteur a modifié et simplifié ce mode opératoire. Il ajoute à l'urine une quantité connue de chlorure de zinc, puis de l'ammoniaque diluée en proportion insuffisante pour dissoudre le précipité formé. On filtre ; la liqueur alcaline est fluorescente s'il y a de l'urobiline et les autres pigments urinaires restent sur le filtre avec l'oxyde de zinc.

Mode opératoire. — On prépare, d'abord, une solution de chlorure de zinc au dixième, contenant juste assez de HCl pour obtenir une liqueur limpide, puis une solution d'ammoniaque liquide au quart. Dans une éprouvette graduée on verse 5 cc. de la solution de zinc, 20 cc. d'urine et 3 à 4 cc. d'ammoniaque diluée et on filtre. La liqueur filtrée est fluorescente, s'il y a de l'urobiline. On peut, à l'examen du spectre, reconnaître soit l'urobiline normale (urochrome), soit l'urobiline anormale des urines fébriles (Jaffé). Les pigments biliaires se retrouvent dans le précipité. On délaye celui-ci dans quelques cc. d'eau ; on le dissout dans l'acide acétique et on fait sur ce liquide la réaction de Gmelin avec AzO^3H nitreux.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation du tellure et de l'antimoine. — MM. W. MUTHMANN et E. SCHRODER (*Zeitsch. f. anorg. Chem.*, 1897, 14 p. 432). — Le procédé repose sur la facile décomposition du sulfure de tellure et l'insolubilité du tellure dans HCl moyennement concentré. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans HCl contenant du bioxyde de tellure, on obtient un précipité noir uniquement composé d'un mélange de soufre et de tellure. Le tellure, dans cet état, est complètement insoluble dans HCl dont la teneur ne dépasse pas 20 p. 100, tandis qu'au

contraire, le sulfure d'antimoine s'y dissout. Voici le mode opératoire pour séparer par ce procédé l'antimoine du tellure : la solution des deux métaux dans H Cl est additionnée d'acide tartrique; on y fait passer pendant plusieurs heures un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation totale. Le précipité, séparé et lavé, est mis à digérer, à chaud, avec du sulfure de potassium. La solution qui ne doit pas contenir un trop fort excès de sulfure de potassium, est alors acidifiée par H Cl chaud à 20 p. 100, contenant également de l'acide tartrique, et laissée, à à digérer jusqu'à ce que le précipité prenne une apparence floconneuse et tombe au fond. On filtre et on lave, d'abord à H Cl chaud, ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide tartrique, jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus trace d'antimoine. Les métaux ainsi séparés sont alors traités par les méthodes ordinaires. Le précipité renfermant le tellure et le soufre doit être dissout dans AzO^3H fumant. On sépare ensuite le tellure, que l'on pèse à l'état libre ou comme bioxyde. Le procédé fournit de bons résultats, toujours plus exacts que par les autres méthodes de séparation actuellement employées. C. F.

Dosage du cuivre dans les substances végétales. — MM. Benj. H. PAUL et A. J. COWNLEY (*Pharm. Journ. Trans.*, 1897, p. 441). — On calcine environ 100 gr. du produit dans une capsule de platine ; on reprend par H Cl concentré ; on filtre. On recueille le filtrat et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine. Le résidu insoluble est traité par quelques gouttes d'AzO^3H concentré, séché et calciné. La masse calcinée est mise en digestion avec H Cl concentré, filtrée et le filtrat ajouté à la première portion. Le tout est évaporé jusqu'à 30 cc. et mis dans une capsule de platine tarée, dans laquelle le cuivre est précipité par du zinc pur, séché et pesé. L'auteur a ainsi décelé et dosé des traces de cuivre dans des huîtres, du cacao, des spiritueux et des pois conservés. P. T.

Dosage volumétrique du ferricyanure de potassium par le glucose, et vice versâ. — MM. N. TARUGI et NICCHIOTTI (*Gazzetta chimica italiana*, 1897, p. 131). — On peut, avec deux solutions de titre connu, l'une de glucose et l'autre de potasse, doser une solution de ferricyanure.

1° Mélanger 2 cc. de solution normale de glucose et 17 cc. de solution normale de potasse ; porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte la solution de ferricyanure, jusqu'à coloration jaune persistante ; le volume employé renferme exactement 3 gr. 29 de ferricyanure.

2° Mélanger 21 cc. de solution décinormale de potasse et 4 cc. de solution décinormale de glucose ; ajouter goutte à goutte, à l'ébullition, la solution de ferricyanure, jusqu'à coloration jaune persistante; le volume employé renferme exactement 0 gr. 329 de ferricyanure.

Dosage du glucose. — 1° Mélanger dans un ballon 10 cc. de solution normale de ferricyanure et 17 cc. de solution normale de potasse ; ajouter goutte à goutte, à l'ébullition, la solution de glucose, jusqu'à décoloration complète. Le volume employé correspond à 0 gr. 36 de glucose.

2° Avec 10 cc. de solution décinormale de ferricyanure et 21 cc. de potasse décinormale, le volume employé correspond à 0 gr. 0725 de glucose.

Dosage de la potasse. — On fait bouillir 10 cc. de solution normale de ferricyanure avec 2 cc. de solution normale de glucose ; on verse goutte à goutte la solution de potasse, jusqu'à décoloration. Le volume employé renferme 0 gr. 952 de potasse.

A. D.

Analyse des savons.— M. G. H. HURST (*Oil and Colourman's Journ.*, 1897, p. 431) (1). — L'échantillonnage du pain de savon doit être fait soigneusement et de façon à avoir la moyenne exacte de l'intérieur et de l'extérieur. Les diverses pesées devront se faire au même moment.

Humidité. — On découpe le savon en fines lamelles dont on pèse 10 gr. dans une capsule. On dessèche à l'étuve à 100-120 degrés jusqu'à poids constant.

Dosages des alcalis. — Les alcalis peuvent être libres ou combinés. Pour doser la totalité des alcalis, on pèse 10 gr. de l'échantillon que l'on dissout dans 100-150 cc. d'eau à l'ébullition. On ajoute du méthylorange et on titre avec une solution normale de SO^4H^2, la solution encore chaude. La soude se calcule en Na^2O.

Alcali libre. — On pèse 10 gr. de savon que l'on dissout dans 100-150 cc. d'eau bouillante. On ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine et on titre avec SO^4H^2 normal jusqu'à décoloration. L'alcali est calculé en NaOH. Un bon savon dur ne devra pas exiger plus de 0.75 à 1 cc. d'acide titré pour la neutralisation de son alcalinité caustique.

On peut opérer aussi en pesant 10 gr. de savon que l'on dissoudra dans 200 cc. d'alcool neutre. On filtre et on lave le résidu avec un peu d'alcool et on titre comme précédemment.

(1) Voir un travail de l'auteur sur l'analyse sommaire des savons : *Annales de chimie analytique,* 1897, p. 238.

Alcali sous forme de carbonate, silicate, etc. — On pèse 10 ou 20 gr. de savon que l'on dissout dans l'alcool méthylique. On filtre la solution sur un filtre taré. On lave le résidu avec de l'alcool ; on le sèche et on le pèse. On a ainsi la quantité de matières insolubles dans l'alcool contenues dans le savon.

On épuise, ensuite, le résidu sur le filtre, par l'eau bouillante. On sèche le filtre et on le pèse, ce qui donne la quantité de matières insolubles dans l'eau (sable, silice, craie, etc.).

La solution aqueuse est divisée en deux portions. A la première, on ajoute un peu de méthylorange et on titre avec H Cl normal. Ce titrage donne la quantité d'alcali présent, sous forme de carbonate, silicate ou borate.

La solution employée au titrage est chauffée à l'ébullition et on ajoute un peu de chlorure de baryum, qui décèlera les sulfates. On filtre le sulfate de baryum obtenu ; on le sèche ; on calcine et on pèse. On calcule en sulfate de soude. La seconde portion est divisée en deux parties égales. Le premier volume est acidifié par H Cl, évaporé à sec, repris par H Cl dilué. On filtre ; on calcine et on pèse la silice. On calcule en silicate de soude.

L'acide carbonique se dose sur le second volume par dégagement du gaz carbonique. On calcule en carbonate de soude Na^2CO^3.

Matières grasses. — Les matières grasses existent sous deux formes : libres et combinées. Les bons savons ne contiennent ordinairement que très peu de matières grasses libres. Dans quelques savons, on ajoute un excès de graisses sous forme de *lanoline*.

Matières grasses libres. — Les 10 gr. ayant servi à la détermination de l'humidité sont épuisés dans un appareil à épuisement avec de l'éther de pétrole. Le liquide éthéré, recueilli dans un vase taré, est évaporé, puis pesé.

Matières grasses totales. — Sont déterminées sur les 10 gr. qui ont été employés pour le titrage des alcalis libres et combinés. On ajoute un léger excès d'acide et on chauffe jusqu'à séparation complète des acides gras à la surface. On laisse refroidir. On décante la partie aqueuse. On ajoute de l'eau ; on fait bouillir et on laisse de nouveau refroidir. On sépare le gâteau d'acides gras ; on l'essore entre des doubles de papier-filtre et on le pèse.

Quand les acides gras séparés ne sont pas absolument solides, on ajoute 10 gr. de cire blanche ou de paraffine, que l'on déduit de la pesée finale.

Chlorure de sodium. — Le titrage du chlorure de sodium se fait sur la solution aqueuse provenant du titrage des alcalis par SO^4H^2.

Glycérine. — Pour déceler la glycérine dans un savon, on peut suivre les diverses méthodes suivantes :

1° On décompose le savon par un acide; on sépare la matière grasse ; on évapore la liqueur aqueuse à un petit volume; on additionne d'un peu de borax et on essaye à l'aide d'un fil de platine. Ce dernier, dans la flamme d'un Bunsen, donne, en présence de glycérine, une coloration verte très accentuée.

2° On fait bouillir la solution aqueuse du savon faiblement alcaline et on ajoute un peu de solution de borax, colorée en rose par un peu de phénolphtaléine. On ajoute la solution jusqu'à décoloration. En présence de glycérine, la liqueur reprend sa couleur à l'ébullition et se décolore de nouveau à froid.

3° En chauffant une solution concentrée de glycérine avec du bisulfate de potasse, il se dégage une vive odeur d'acroléine.

Sucre. — Le sucre se trouve dans les savons transparents, souvent en grande quantité. On le dose sur la solution aqueuse du savon, après séparation des matières grasses, et après inversion par SO^4H^2, à l'aide de la liqueur de Fehling.

Amidon. — On le décèle par l'essai à l'iode. On le dose après traitement à l'acide, en vase clos, par la liqueur cuivrique.

Identification des huiles. — L'identification des huiles ayant servi à la fabrication du savon se fait en déterminant les diverses constantes des acides gras obtenus dans le dosage des matières grasses totales, c'est-à-dire : densité, point de fusion, indice de brome, indice d'iode, etc.

Recherche de la résine. — La présence de la résine peut être décelée :

1° En traitant le mélange de résine et d'acides gras par AzO^3H. On dilue ensuite et on ajoute de l'ammoniaque. Il se produit une coloration rouge-sang.

2° On dissout 1 cc. de résine et d'acides gras dans 5 cc. d'anhydride acétique bouillant. On laisse refroidir et on ajoute 3 gouttes de SO^4H^2 pur. En présence d'au moins 10 p. 100 de résine, il se produit un coloration violet-rougeâtre.

Dosage de la résine. Méthode Gladding. — On dissout 1 à 2 gr. du mélange de résine et d'acides gras, soigneusement séchés dans 40 cc. d'alcool. On ajoute un peu de phtaléine du phénol et on neutralise avec une solution alcoolique de potasse caustique. On fait bouillir. On laisse refroidir et on ajoute 100 cc. d'éther, puis 2 à 3 gr. de nitrate d'argent finement pulvérisé. On agite bien et on laisse reposer. Le nitrate d'argent donne un savon d'argent et un résinate d'argent qui, seul, est soluble dans l'éther. On décante et on filtre le reste du liquide. Le résidu sur le filtre est lavé avec un mélange de 10 cc. d'alcool et 40 cc. d'éther. La portion éthérée est mise dans un entonnoir à sépara-

tion avec un peu d'eau et SO^4H^2 dilué. Il se forme du sulfate d'argent et de la résine qui se dissout. On décante l'éther; on évapore et on pèse la résine. L'oléate d'argent étant très légèrement soluble, on déduit pour chaque 10 cc. du mélange éthéré 0 gr. 002359 d'acide oléique.

Recherche de l'huile de coco et de l'huile de palme. — Se fait par la détermination de l'indice de Reichert, ces deux huiles contenant de l'acide caprique et de l'acide caproïque volatils et entraînables par la vapeur d'eau. On fait bouillir 5 gr. de savon avec un peu de potasse alcoolique; on chasse l'alcool; on dissout le résidu dans l'eau. On verse la solution dans une cornue; on ajoute de la pierre-ponce et on distille. 5 gr. d'huile de coco exigent 7 à 8 cc. de soude décinormale, et l'huile de palme 4.8 à 6 cc.

Recherche et dosage de l'huile d'arachide. — On extrait l'acide arachidique par le procédé Renard.

Recherche de l'huile de ricin. — Sa présence est décelée par l'augmentation du poids spécifique des acides gras, et par l'indice d'acétyle. P. T.

Analyse du lait. — Dosage du beurre. — Conservation des échantillons pour l'analyse. — M. DELEU (*Revue pharmaceutique des Flandres*, 1897, p. 130 et 161). — L'auteur propose de prendre le dosage du beurre dans le lait comme terme d'appréciation de la pureté et de la valeur de cet aliment. Il se sert pour le dosage rapide du beurre du lactobutyromètre de Lister-Gerber. Cet appareil se compose :

1° D'une toupie servant à produire la force centrifuge. Cette toupie consiste en un bassin en fer-blanc de 0 m. 50 de diamètre environ. L'axe en acier tourne sur billes, dans un support spécial fixé sur une table solide. Dans le bassin, des pinces reçoivent les lactobutyromètres disposés dans des tubes en cuivre; l'appareil peut en contenir quatre, huit et plus, de sorte que l'on peut faire plusieurs essais à la fois. Un couvercle à vis ferme parfaitement l'appareil. On actionne le système au moyen d'une corde.

2° D'une série de lactobutyromètres en verre. Ces appareils, renflés à la base, et très larges à proximité du goulot, portent, sur la partie cylindrique et rétrécie qui relie ces deux renflements, une graduation; chacune des petites divisions correspond à 1 gr. de beurre par 1,000 gr. de lait.

D'une pipette à acide de 10 cc.

D'une pipette à alcool amylique de 1 cc.

Et d'une pipette de 11 cc. pour le lait.

3° De flacons à réactifs :

a) SO^4H^2 (D = 1.825 à 1.828);

b) alcool amylique.

4° D'appareils divers : thermomètre, lampe à alcool, bain-marie, support pour les tubes.

Mode opératoire. — On verse dans l'appareil 10 cc. de SO^4H^2, puis 1 cc. d'alcool amylique. On laisse ensuite couler le long des parois du tube 11 cc. de lait, préalablement bien mélangé par agitation ; on ferme ensuite au moyen du bouchon en caoutchouc, et on agite jusqu'à obtention d'un liquide parfaitement homogène.

On plonge alors les tubes dans le bain-marie chauffé à 60-70 degrés, le bouchon tourné vers le bas, et on maintient cette température pendant trois à quatre minutes. On enfonce le bouchon de façon à amener le ménisque du liquide au niveau du zéro de l'échelle, de façon à ce que la matière grasse ne se trouve pas au-dessus de la graduation, ce qui occasionnerait une perte.

On enlève les tubes du bain-marie pour les introduire immédiatement dans la toupie, le bouchon tourné vers la périphérie, la graduation vers le centre de l'appareil. On fait ensuite tourner très rapidement au moyen de la corde pendant deux ou trois minutes. Au sortir de l'appareil, les lactobutyromètres sont de nouveau chauffés de 60 à 70 degrés, de façon à faire la lecture à cette température. On pousse ensuite le bouchon de la main droite, la main gauche tenant le tube, jusqu'à ce que le ménisque supérieur de la couche butyreuse corresponde à l'une des grandes divisions ; on lit ensuite le nombre des degrés.

L'auteur a contrôlé ce procédé en l'appliquant à un grand nombre d'échantillons sur lesquels il avait dosé en même temps le beurre par la méthode pondérale, et les résultats obtenus par les deux méthodes ont été concordants.

Conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse. — L'auteur a essayé l'action de 10 substances antiseptiques, qu'il a employées à la dose de 0 gr. 10 par flacon de 210 cc. de lait(sauf pour le formol et l'alcool, dont il ajoutait tous les jours 3 gouttes dans le lait à conserver).

Voici les résultats observés au bout de sept jours :

Antiseptique employé		Résultat.
1. Chlorure mercurique.	—	Se conserve très bien.
2. Acide phénique . . .	—	Mal conservé, dégagement gazeux ; caillé en grande partie.
3. Acide salicylique . . .	—	Mal conservé ; dégagement gazeux ; caillé.

Antiseptique employé		Résultat.
4. Alcool	—	Se conserve très mal ; caillé le 5e jour et abondant dégagement gazeux.
5. Formol	—	Se conserve très bien ; il y a lieu cependant d'augmenter un peu la dose d'antiseptique.
6. Salicylate de soude . .	—	Se conserve mal ; dégagement gazeux ; pas de précipité de caséine ; s'altère ensuite.
7. Bicarbonate de soude.	—	Caillé ; abondant dégagement de gaz.
8. Biborate de soude . .	—	Caillé ; dégagement de gaz.
9. Bichromate de potasse.	—	Se conserve très bien ; pas de dégagement gazeux ni de précipité.
10. Acide borique	—	Ne se conserve pas, mais l'altération est faible.

Il résulte de ces essais, que trois substances seulement peuvent permettre pratiquement de conserver les échantillons de lait; ce sont le bichlorure de mercure, le formol et le bichromate de potasse.

C'est le dernier de ces trois corps que l'auteur conseille d'adopter : il présente, en effet, sur les autres les avantages suivants : il se dissout facilement et peut être ajouté sous forme solide, de manière à ne pas changer le volume du lait ; il n'est pas toxique, et enfin il teinte le lait en jaune, ce qui indique immédiatement sa présence. L'addition de 0 gr. 50 de bichromate par litre de lait est suffisante pour assurer cette conservation.

L'auteur signale la façon dont Mlle Deleu, maîtresse de laiterie, procède pour déterminer la richesse moyenne du lait fourni par chaque fermier. Un flacon spécial à chacun d'eux contient la dose de bichromate nécessaire pour assurer la conservation de l'échantillon (0 gr. 50 par litre). Chaque jour, on prélève un échantillon sur la fourniture de lait (1/4 de cc. par litre de lait), et on met cet échantillon dans le flacon. Au bout de sept jours, on a dans celui-ci un échantillon représentant la moyenne absolue de la fourniture de lait de la semaine.

On dose le beurre sur cet échantillon moyen, en se servant du lactobutyromètre de Lister-Gerber.

De cette manière, on a des résultats suffisamment rigoureux pour permettre de calculer la valeur du lait pour la vente, d'après sa teneur en matières grasses.

En résumé, l'auteur préconise l'emploi du bichromate pour la conservation du lait, et celui du lactobutyromètre Lister-Gerber pour le dosage du beurre. X. R.

Moyen de reconnaître le café coloré artificiellement. — M. G. MORPURGO (*Giornali di farmacia de Trieste*, 1897, p. 262). — La coloration artificielle du café est obtenue par mélange des grains avec une matière colorante en poudre impalpable dans un appareil animé d'un mouvement de rotation. Les couleurs employées varient suivant la couleur primitive du café *à habiller* et celle du café à obtenir. Ce choix exige une très longue pratique.

Les couleurs noires employées sont : graphite, charbon de tilleul, noir animal, suie; les vertes sont : outremer, mélanges de jaune et de bleu, laque de vert malachite; les bleues sont : bleu de Berlin, outremer, laques de diverses couleurs d'aniline, tannate de fer; les jaunes sont : chromate de plomb, laque de naphtol-β et autres colorants de la houille, ocre jaune; les blanches sont : carbonate de chaux, talc.

Ces couleurs ne sont jamais employées seules, mais toujours en mélanges.

Le chromate de plomb, à cause de ses propriétés *couvrantes*, fait partie de presque tous les mélanges. La recherche du plomb est facile : on traite par l'acide azotique; on filtre; on évapore au bain-marie pour chasser l'excès d'acide, et on traite par l'hydrogène sulfuré, qui donne un précipité noir plus ou moins abondant. Dans le liquide filtré, un excès d'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent le chrome.

Les colorants de la houille sont généralement à l'état de laque d'alumine. En faisant bouillir avec l'alcool ou l'éther, on les dissout; le colorant jaune (orangé II de β-naphtol) donne, avec l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge fuchsine, devenant jaune orangé par dilution. Une partie traitée par un alcali devient rouge brun.

Le jaune rouge (jaune acide B, de l'amidoazobenzol) devient rouge par l'acide chlorhydrique et reprend sa coloration par addition d'eau; l'acide sulfurique concentré se colore en brun, devevenant rouge par dilution. Les acides donnent une solution jaune.

Le vert (vert malachite) reste insoluble ou fixé sur l'alumine.

Les cafés sont encore soumis au *lustrage* au moyen du talc, de la cire ou de la résine, sandaraque ou autres. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel pratique d'analyse chimique *appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux*, par Em. Fleurent, docteur ès sciences, professeur remplaçant du cours de chimie industrielle au Conservatoire national des arts et métiers. — 1 volume in-8° de 582 pages,

avec 101 figures, cartonné à l'anglaise. — *Prix : 12 francs.* (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 5, rue Racine, Paris.)

L'ouvrage de M. Fleurent n'est pas un traité complet d'analyse chimique ; c'est un *manuel pratique* destiné à servir de guide à tous ceux qui manient les produits chimiques, industriels ou commerciaux.

En écrivant son livre, l'auteur a cherché à réaliser un triple but :

Exposer, en les soulageant de tous les détails théoriques, les méthodes générales d'analyse minérale qualitative et quantitative et l'analyse organique élémentaire.

Éviter des recherches trop longues à ceux qui sont pressés par le temps ou qui n'ont pas pour cela des connaissances suffisantes, en ne donnant, pour l'examen de chaque produit soumis au contrôle chimique, qu'une seule méthode, quelquefois deux, devant conduire rapidement au résultat qu'on envisage.

Enfin, réunir dans un même cadre l'étude des produits les *plus importants*, en même temps que les plus divers : produits métalloïdiques et métalliques, engrais minéraux et organiques, produits végétaux et animaux, boissons fermentées, etc.

De nombreux tableaux sont intercalés à la fin de chaque chapitre et donnent les résultats des applications des méthodes développées dans le texte.

Les eaux potables. — *Procédés actuels d'appréciation de leur valeur hygiénique*, par le Dr Bréville. — 1 vol. de 100 pages (J.-B. Baillière et fils, éditeurs). — *Prix : 3 francs.*

Ce travail, inspiré par M. Pouchet, directeur du Comité consultatif d'hygiène publique de France, expose les méthodes employées par ce maître dans son laboratoire. Dans un premier chapitre, M. Bréville traite de l'analyse chimique ; dans un second, de l'analyse bactériologique.

Cette dernière est tout particulièrement développée, et l'exposé qu'en fait l'auteur rendra grand service aux chimistes qui ne possèdent pas la pratique de cette analyse.

Comme conclusion de ces deux chapitres, le Dr Bréville montre que l'analyse chimique et l'analyse micrographique se complètent l'une par l'autre et sont indispensables. Quand il s'agit de se prononcer sur la valeur hygiénique d'une eau destinée à l'alimentation, il faut même faire entrer en ligne de compte non seulement ces divers résultats analytiques, mais aussi toutes les indications qu'on a pu recueillir sur l'origine de l'eau, les conditions de sa captation, etc.

Enfin, dans un troisième chapitre, l'auteur a réuni tous les documents concernant l'analyse des eaux potables, avec les résultats que fournit celle-ci. Enfin, ce qui présentera le plus grand intérêt pour le praticien, il discute la manière dont les résultats peuvent être interprétés. X. R.

Le laboratoire d'électricité. — *Notes et formules*, par le Dr Fleming, de l'University College de Londres ; traduit de l'Anglais, sur la 2e édition, par J. L. Routin. — 1 vol. in-8 de 152 pages avec 20 figures et 3 planches (Gauthier-Villars, éditeur). — *Prix : 6 francs.*

Cet ouvrage s'adresse tout spécialement aux ingénieurs qui désirent se familiariser avec la pratique des principaux essais que comporte la

science électrique, dont il suppose d'ailleurs connue toute la partie théorique ; il peut rendre également certains services aux ingénieurs que leurs occupations éloignent des laboratoires pour leur remettre en mémoire, au moment voulu, la marche à suivre et les formules à employer pour un essai déterminé.

En tête de chaque chapitre, on trouve l'énumération sommaire des principaux *appareils nécessaires*. On trouve également, soit dans le corps, soit à la fin, un schéma des tableaux qu'il convient de dresser pour classer d'une façon rationnelle les résultats des observations.

L'auteur a ajouté, en appendice, deux méthodes originales nouvelles : la méthode de Behn-Eschenburg, pour l'essai des alternateurs, et la méthode Routin, pour la détermination des rendements. Il a ajouté aussi des graphiques de correction pour les lectures galvanométriques, qui rendront service aux praticiens.

La destruction des immondices des villes par le feu, en Angleterre, aux États-Unis, en France, en Belgique et en Allemagne, par le docteur César Chicote, directeur du laboratoire municipal de Saint-Sébastien. — Librairie Fernand Fé, Carrera San Geronimo, 2, à Madrid. *Prix : 2.50 pesetas.* — Cette brochure est une revue des divers procédés employés pour brûler les ordures ménagères, immondices ou gadoues. L'auteur indique avec juste raison les inconvénients de la conservation des immondices pour les employer comme engrais, et cite, pour montrer les dangers du voisinage des dépôts, un passage du *Local Government Board*, de Londres, ainsi conçu : « les maladies occasionnées par les immondices sont : *a*, Malaise général avec diarrhée et vomissements; *b*, Angines; *c*, Diphtérie; *d*, Fièvre typhoïde; *e*, Autres fièvres infectieuses; *f*, Septicémie, etc. »

Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que beaucoup de municipalités aient songé à détruire ces causes d'infection. En Angleterre, plus de cinquante villes possèdent en tout 570 fours à incinération, produisant 10,000 chevaux vapeur utilisés comme force motrice.

Cet intéressant ouvrage renferme de nombreuses gravures et figures représentant les divers appareils employés.

En un mot, c'est l'état de la question à ce jour. A. Domergue.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

MM. Ch. Delacre et Cie, de Bruxelles, demandent, comme chef de laboratoire, un **PHARMACIEN-CHIMISTE** très au courant de l'analyse des denrées alimentaires et des préparations pharmaceutiques. — Ne se présenter qu'avec d'excellentes références et indiquer les émoluments désirés. — *Urgence.*

Le Gérant : C. CRINON.

11063. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

AVIS

Un certain nombre de nos confrères ayant à maintes reprises manifesté le désir que la périodicité des *Annales de chimie analytique* soit modifiée de manière que chaque numéro ait plus d'importance, nous avons décidé qu'à partir de janvier 1898, notre Recueil deviendrait mensuel et paraîtrait le 15 de chaque mois, chaque numéro devant renfermer deux fois autant de matière que nos numéros actuels.

TABLE DES MATIÈRES

De l'année 1897.

TABLE DES AUTEURS

Le Gérant : C. CRINON.

11064. — Paris. Impr. Ed. Durux.


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063067042